Neue Beiträge zur Kenntnis wasserhaltiger kondensierter Phosphate

Robert Popp

Druck: Anneliese Schubert, München 5, Corneliusstraße 21, Telefon 21777

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0010

NEUE BEITRÄGE ZUR KENNTNIS WASSERHALTIGER KONDENSIERTER PHOSPHATE

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inaugural - Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Robert Popp

aus München

Juni 1959

Berichterstatter: 1. Professor Dr. Robert KLEMENT
2. Professor Dr. Egon WIBERG

Tag der mündlichen Prüfung: 29. JULI 1959

MEINEN LEHRERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1957 bis Oktober 1958 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Robert KLEMENT ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Robert KLEMENT, sage ich für alle wohlgemeinten Ratschläge und die stets tatkräftige Unterstützung meinen aufrichtigen Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

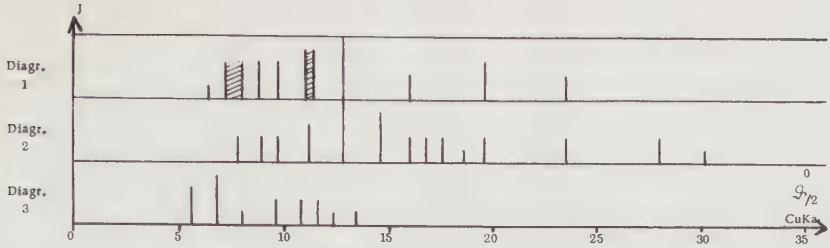
	Seite
A. EINLEITUNG	1
I. Zur Geschichte der Polyphosphatchemie	1
II. Der gegenwärtige Stand	2
B. DIE VERSUCHE UND IHRE THEORETISCHE AUSWERTUNG	5
I. Allgemeine experimentelle Vorbemerkungen	5
II. Umsetzung von freier Polyphosphorsäure mit zweiwertigen organischen und anorganischen Basen	9
a) Umsetzung mit organischen Diaminen	9
1. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Äthylendiammoniumpolyphosphates	9
2. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Hexamethylendiammoniumpolyphosphates	14
3. Strukturbetrachtung der Alkyl-Diammoniumpolyphosphate	17
b) Umsetzung mit einfachen anorganischen Basen	21
1. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Bariumpolyphosphates	22
2. Zur Darstellung des wasserhaltigen Kupferpolyphosphates (Titration mit Hydroxyd-Suspensionen)	26
3. Darstellung und Eigenschaften eines wasserhaltigen Nickelpolyphosphates	33
c) Umsetzung mit komplexen anorganischen Basen	36
1. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Kupfertetramminpolyphosphates	36
2. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Nickelhexamminpolyphosphates	41
3. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Kobalt (III) hexamminpolyphosphates	43
d) Theoretische Betrachtung der Ergebnisse aus der potentiometrischen Titration der Polyphosphorsäure mit zweiwertigen Basen	46

Seite

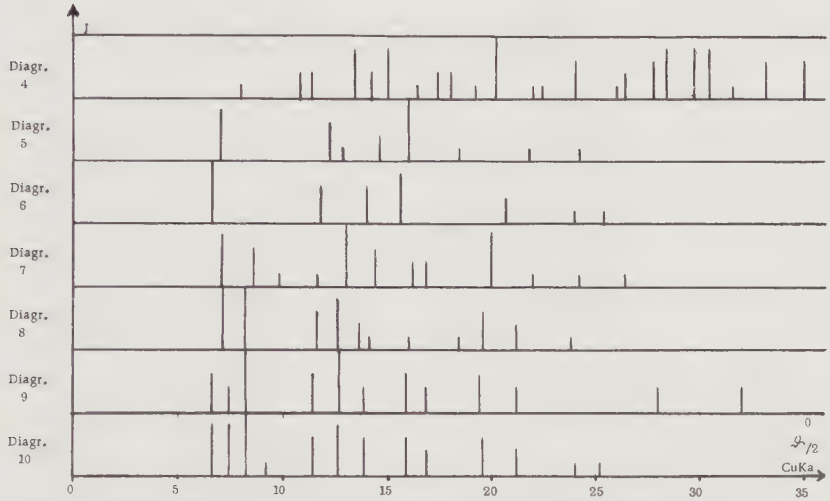
III. Umsetzung von Alkali-Polyphosphaten mit Schwermetall-Kationenaustauschern 50
1. Zur Darstellung des Kupferpolyphosphates 50
2. Zur Darstellung des Bleipolyphosphates 55
VI. Untersuchungen am wasserhaltigen Ammoniumpolyphosphat 56
1. Vergleich des WAPP mit dem durch Umlagerung von Monoamidophosphorsäure erhaltenen Ammoniumpolyphosphat nach Goehring und Sambeth 56
2. Zur Stabilität des WAPP und WKPP 60
3. Zusammenfassung der Ergebnisse über den Wassergehalt aller bisher bekannten WPP 66
V. Die Calcium-Bindefähigkeit der wasserhaltigen Alkalipolyphosphate 71

C. ZUSAMMENFASSUNG 76

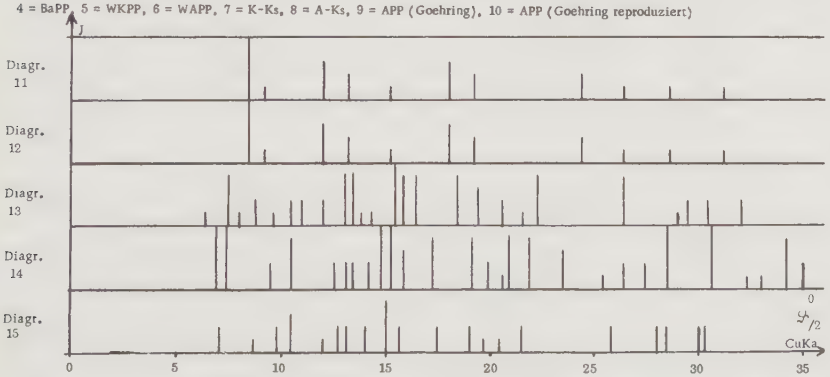
D. LITERATUR-VERZEICHNIS 79



1 = WhexPP (frisch), 2 = WhexPP (alt), 3 = WenPP.



4 = BaPP, 5 = WKPP, 6 = WAPP, 7 = K-Ks, 8 = A-Ks, 9 = APP (Goehring), 10 = APP (Goehring reproduziert)



11 = $WCuA_4PP$, 12 = $WCuA_4PP(P_2O_5)$, 13 = $WCuA_4PP(520^o)$ = CuTtm, 14 = $WNiA_6PP(540^o)$ = NiTtm, 15 = $WCoA_6PP(390^o)$=CoTtm

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

Pot. Sprung	=	Potential-Sprung am Neutralpunkt
Konz.	=	Konzentration
en	=	Äthylendiamin
hex	=	Hexamethylendiamin
K-Ks	=	Kalium-Kurrolsalz
A-Ks	=	Ammonium-Kurrolsalz
Ms	=	Maddrellsalz
PP	=	Polyphosphat
PPS	=	Polyphosphorsäure
APP	=	Ammoniumpolyphosphat
WPP	=	wasserhaltiges Polyphosphat
WenPP	=	wasserhaltiges Äthylendiammoniumpolyphosphat
WhexPP	=	wasserhaltiges Hexamethylendiammoniumpolyphosphat
WKPP	=	wasserhaltiges Kaliumpolyphosphat
WAPP	=	wasserhaltiges Ammoniumpolyphosphat
WBaPP	=	wasserhaltiges Bariumpolyphosphat
WCuPP	=	wasserhaltiges Kupferpolyphosphat
WNiPP	=	wasserhaltiges Nickelpolyphosphat
$WCuA_4PP$	=	wasserhaltiges Kupfertetrammin-Polyphosphat
$WNiA_6PP$	=	wasserhaltiges Nickelhexammin-Polyphosphat
$WCoA_6PP$	=	wasserhaltiges Kobalthexammin-Polyphosphat
Ttm	=	Tetrametaphosphat

Legende zur Klapptafel:

Es sind alle in der Arbeit erwähnten Pulverdiagramme wiedergegeben. Der im linearen Maßstab aufgetragene Glanzwinkel $\vartheta/2$ bezieht sich auf Cu-Kα-Strahlung.

Kameradurchmesser: 57,3 mm.

A. EINLEITUNG

I. ZUR GESCHICHTE DER POLYPHOSPHAT-CHEMIE

Die Chemie der kondensierten Phosphate begann mit der Darstellung des nach seinem Entdecker (1) benannten "Grahamschen Salzes" im Jahre 1833.

15 Jahre später fand MADDRELL (2) das nach ihm benannte unlösliche "Metaphosphat", und FLEITMANN und HENNEBERG (3) isolierten 1848 bereits die heute als ringförmig erkannten, echten Metaphosphate. Sie bezeichneten "Tri"-metaphosphat auf Grund analytischer Daten schon richtig als solches, während das "Tetra"-metaphosphat noch als "Di"-Salz aufgefaßt worden war.

Nach fast 50-jähriger Pause griff dann TAMMANN (4a) mit Hilfe neuer physikalisch-chemischer Methoden die Polyphosphat-Chemie wieder auf und versuchte die damals sehr große Anzahl der verschiedenen "Meta-Phosphat"-Reihen in Analogie zur seinerzeit in Blüte gekommenen Chemie des Kohlenstoffs nicht nur als Polymerie, sondern auch als Metamerie zu erklären. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen dienten ihm zum Konstitutionsbeweis, die allerdings neben wertvollen richtigen Ergebnissen auch unrichtige brachten.

Durch Tammann war aber eine lebhaftere Entwicklung der Polyphosphat-Chemie in Gang gekommen, wodurch neben mannigfachem Neuen auch die Unrichtigkeiten bald als solche erkannt wurden. (v.KNORRE (5) und dessen Schüler WIESLER (6) und WARSCHAUER (7)). In diese Zeit fällt auch die Entdeckung des Triphosphates, $Na_5P_3O_{10} \cdot 6\,H_2O$ (1895, SCHWARZ (8)).

Tammann und die anderen Autoren, auch schon Fleitmann, stellten ihre Salze sowohl durch Umsetzung der im Schmelzfluß gewonnenen Schwermetall-Polyphosphate mit Alkali- und Ammoniumsulfiden dar,

wobei meist Tetrametaphosphate entstanden. Setzte Tammann (4b) jedoch die Maddrell- und Kurrol'schen Salze mit Alkali- oder Ammoniumchloriden um, so bekam er Lösungen, aus denen sich mit Alkohol "Kristallwasserhaltige Alkalipolyphosphate" ausfallen ließen. Ähnliche kristallwasserhaltige Salze bekam er aus der glasigen "Meta"-Phosphorsäure durch Neutralisation und anschließender Fällung mit Alkohol.

Diese Salze, auf die in den Jahren 1955/56 KLEMENT und Mitarbeiter (9, 10, 11) durch eine andere, zum reinen Produkt führende Darstellungsweise gestoßen sind, bilden den Ursprung der vorliegenden Arbeit.

Nach dieser Epoche um die Jahrhundertwende vergingen wiederum 20 Jahre, bis BALAREW (12) und PASCAL (13) mit dem Studium des Entwässerungsverlaufes der zweifach-sauren Monophosphate von neuem die Polyphosphatchemie ins Blickfeld rückten. Die Anwendung der Röntgenanalyse auf die Polyphosphate (14) nach dem Pulververfahren von Debye und Scherrer brachte nun auch eine bessere Identifizierungsmöglichkeit der einzelnen, sonst schwer unterscheidbaren polymeren Phosphate. Besonders günstig wirkte sich auch die Anwendung der Papierchromatographie aus, die zum erstenmal eine - wenigstens qualitativ - exakte Trennungsmöglichkeit ergab (15).

II. DER GEGENWÄRTIGE STAND

Heute kann die Forschung der Chemie der kondensierten Phosphate auf sehr gut fundierten Ergebnissen weiterarbeiten, insbesondere sind die niedrigen Polymeren hinsichtlich ihrer Struktur aufgeklärt. Eine gute Zusammenstellung gibt THILO (16). Es erscheint zweckmäßig, sich seiner Einteilung anzuschließen.

Es werden unterschieden: 1. Echte, ringförmige Metaphosphate, 2. Isometaphosphate, 3. Polyphosphate mit Ketten-Anion, 4. vernetzte Polyphosphate.

Die Polyphosphate mit Ketten-Anion werden nach den Befunden der Papierchromatographie am besten in 2 Gruppen eingeteilt: Eine erste, die die Polyphosphate bis zum Kondensationsgrad 10 umfaßt, die sich chromatographisch noch trennen lassen und als "Oligo"-Phosphate bezeichnet werden, und eine zweite, in die die höher- und hochmolekularen Glieder gehören, die im Chromatogramm nicht mehr wandern und daher bis jetzt nicht in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden konnten. Zur letzten Gruppe gehören die WPP.

Das erwähnte Unvermögen der chromatographischen Trennungsmethode weist bereits auf den komplexen Charakter der Polyphosphatchemie hin, der etwa mit der Chemie der Silikate und gewisser, organischer Hochpolymere vergleichbar ist. Bis jetzt ist gesichert, daß die Phosphoratome im PP-Molekül regelmäßig über ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft und zugleich über ein weiteres Sauerstoffatom zur Salzbildung befähigt sind. Eine derartige Aggregation von Atomen im Molekül kann, stereochemisch betrachtet, zu mehreren Raumstrukturen führen, was durch die Unterschiede im Pulverdiagramm von Salzen gleicher Zusammensetzung (z.B. Maddrell'sches Salz und Kurrol'sches Salz) bereits zum Ausdruck kommt. Da es aber bisher nur in wenigen, sehr speziellen Fällen gelang, Einkristalle der Polyphosphate zu züchten (Maddrell'sches Salz (17a), Kalium-Kurrol-Salz (17b), Silber-Kurrol-Salz (17c)), ist die Strukturaufklärung immer noch mit einem großen Maß an Unsicherheit belastet.

So beschränken sich bisher alle neueren Veröffentlichungen zur Kenntnis der Polyphosphate auf die Erforschung von Darstellung und Eigenschaften einzelner Salze. Aus dem so anfallenden, statistischen Material findet sich - speziell für die vorliegende Arbeit brauchbar bei Thilo (18) ein Überblick über die Entstehung von kondensierten Phosphaten ein- und mehrwertiger Kationen aus der Schmelze.

Eine neuartige Darstellungsmethode, die vor allem Polyphosphate mit wesentlich stärkerer Reaktionsfähigkeit liefert, wurde, wie schon erwähnt, von Klement und Mitarbeitern (9, 10, 11) entwickelt. Sie spielt sich im wässerigen Medium ab und führt zu den sogenannten "wasserhaltigen Polyphosphaten". In einem Teil der vorliegenden Arbeit werden neue Polyphosphate zweiwertiger Kationen nach dieser

Methode hergestellt. Sie enthalten wie das WKPP eine charakteristische Wassermenge und können in ähnlicher Weise abgebaut werden.

Das eigentliche Ziel der Darstellungsversuche, kristallisierte Salze aus der wässerigen Lösung zu erhalten, wurde nur beim WhexPP und dem Ammoniak-Komplex des Kupferpolyphosphates erreicht. Die Bemühungen um Einkristalle waren ohne Erfolg.

B. DIE VERSUCHE UND IHRE THEORETISCHE AUSWERTUNG

I.

ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE VORBEMERKUNGEN

Hier werden kurz die allgemein wiederkehrenden Verfahren besprochen. Besondere experimentelle Angaben finden sich bei den betreffenden Versuchen.

Darstellung einer wässrigen Lösung von freier PPS:
100 mval gequollener Kationen-Austauscher in H-Form (= 50 ml Dowex 50 oder 75 ml Amberlite IR 112) werden in 150 ml Wasser suspendiert und unter Eiskühlung gerührt. Dann werden 50 mval Alkali-PP (= 5,9 g K-Ks oder 5,1 g Grahamsalz) portionsweise zur heftig gerührten Suspension hinzugegeben und unter andauernder Kühlung eine Stunde lang gerührt. Während nun bei Verwendung von Grahamsalz nur eine mäßige Viskositätserhöhung der Suspension eintritt, die nach 15 min gleichbleibend anhält, verhält sich das K-Ks anders. Bereits nach etwa 15 min ist das normalerweise unlösliche Salz verschwunden, wobei die Austauschersuspension extrem viskos geworden ist. Nach weiteren 15 min wird diese zähe Suspension wieder dünnflüssiger. Nach Ablauf der einstündigen Rührzeit ist die Lösung der PPS aus K-Ks etwas dickflüssiger als die aus Grahamsalz.

Durch Absaugen auf einem eiskalten Büchner-Trichter trennt man den Austauscher ab. Um die Lösung nun völlig alkalifrei zu machen, saugt man die kalte Säurelösung durch eine ebenfalls eiskalte, etwa 50 ml Austauscher in H-Form enthaltende Säule nicht zu schnell hindurch. Abschließend wäscht man noch mit 10 ml eiskaltem Wasser nach.

Diese Säurelösung ist nun völlig alkalifrei. Der Gehalt an Oligophosphaten, der sich durch die Hydrolyse unter dem Einfluß der eigenen

Acidität nicht vermeiden läßt, ist bei 0° und raschem Weiterverarbeiten gering, denn die Halbwertszeit dieses hydrolytischen Zerfalls beträgt nach Teichert (19) bei Zimmertemperatur 51,5 Stunden.

Die Analysenverfahren.

Hydrolyse der Polysäure: Im allgemeinen wurde das PP in einen 100 ml Schliffkolben eingewogen und mit 4 n HNO_3 2 Std. am Rückfluß gekocht, um vollständige Hydrolyse zu Monophosphat zu erreichen. Das hierauf folgende Eindampfen zur Trockene auf dem Wasserbad wurde nach Aufnehmen mit Wasser zweimal wiederholt. Zuletzt wurde das Salz so gelöst, daß eine etwa $^{1}/2$ molare Salzlösung entstand. Zur Trennung der Ionen wurde diese Lösung durch eine Säule mit dem in H-Form befindlichen Kationen-Austauscher "Lewatit S 100" gegeben, so daß reine Phosphorsäure erhalten wurde. Der Austauscher mußte mit etwa 200 ml Wasser nachgewaschen werden, um die Phosphorsäure quantitativ herausspülen zu können. Der Durchlauf wurde in einem 250 ml Meßkolben aufgefangen. - Das vom Austauscher aufgenommene Kation wurde hierauf mit 100 ml HCl 1:1 eluiert, die Säule mit 100 ml Wasser nachgewaschen und die Lösung eingedampft.

Die Bestimmung des PO_3 erfolgte gravimetrisch als $Mg_2P_2O_7$ oder bei nur geringen Mengen durch komplexometrische Titration des korrespondierenden Magnesiums (20). Die Bestimmung des Kaliums geschah zum Teil mit "Kalignost" (21), wobei das K-tetraphenylboranat in Aceton gelöst, das Tetraphenylboranat mit n/10 $AgNO_3$ ausgefällt und das überschüssige Silber nach Volhard zurücktitriert wurde. Bei Anwesenheit von störendem NH_3 wurde das Kalium auch als K_2SO_4 im Pt-Tiegel ausgewogen. Die Bestimmung des Ammoniaks wurde durch die übliche Destillation mit Lauge und anschließender Titration ausgeführt. Dabei ist es zweckmäßig, bei der Hydrolyse statt 4 n HNO_3 eine 4 n H_2SO_4 zu verwenden. Die organischen Diammonium-Ionen wurden ebenfalls durch Wasserdampfdestillation in Analogie zur Ammoniakbestimmung isoliert und titriert, oder auch durch Verbrennung nach Dumas analysiert. Die Bestimmung des Bariums erfolgte nach der üblichen Methode durch Auswägen von $BaSO_4$. Die Schwermetall-Kationen Cu und Ni wurden nach der

komplexometrischen Methode mit Titriplex III (20) bestimmt, da die anfänglichen umständlicheren Vergleichsbestimmungen bei Kupfer (jodometrisch) und Nickel (Auswaage als Diacetyldioxim) befriedigende Übereinstimmung ergaben; zudem erlaubt die komplexometrische Titration mit sehr geringen Substanzmengen auszukommen. Das Kobalt wurde ebenso mit Titriplex III bestimmt, allerdings mußte hier die Zerstörung des sehr stabilen $[Co(NH_3)_6]^{3+}$-Komplexes vorausgehen, die wie folgt durchgeführt wurde:
Das Säuleneluat wird mit wenig konz. H_2SO_4 fast bis zur Trockene eingedampft. Dabei zerfällt der Komplex unter Bildung des Co(II)-Ions. Nach Lösen in Wasser wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Natriumacetat abgestumpft. Man gibt nun Murexid und einige Tropfen 1 n NH_3 hinzu und titriert mit 0,01 m Titriplex-Lösung.

Zur Bestimmung des Wassers wurden die WPP auf etwa 500° C erhitzt, wobei die immer reproduzierbare, konstante Gewichtsabnahme zur Berechnung für das Wasser diente. WPP, die zugleich NH_3 enthielten, geben bei dieser Temperatur auch dieses ab. In diesen Fällen wurde das auf andere Weise bestimmte NH_3-Gewicht vom gesamten Gewichtsverlust abgezogen. - Beim WAPP, A-Ks, WenPP WhexPP führt allerdings diese höhere Temperatur zu komplizierten, wahrscheinlich vernetzten PP. Diese Salze geben aber das Wasser schon bei 150 - 200° ab, so daß die Gewichtsabnahme bei dieser Temperatur zur Wasserbestimmung verwendet werden konnte.

Die Papierchromatographie.

Die Papierchromatogramme wurden nach den speziell für Phosphate ausgearbeiteten Methoden (15c) angefertigt. Verwendet wurde dabei das Papier No. 2043 Mgl von Schleicher & Schüll. Jede Untersuchung wurde auf- und absteigend durchgeführt, sowohl im alkalischen Lösungsmittel, zusammengesetzt aus 40 ml Isopropanol, 20 ml Isobutanol, 39 ml Wasser, 1 ml 25% NH_3, als auch im sauren Lösungsmittel, bestehend aus 70 ml Isopropanol, 10 ml Wasser, 20 ml 20% Trichloressigsäure, 0,3 ml 25% NH_3.
Während das saure Lösungsmittel eine scharfe Trennung der Oligo- und Polyphosphate ermöglichte (letztere wandern nicht), zeigte das

Chromatogramm im alkalischen Lösungsmittel mit Sicherheit die Anwesenheit von Metaphosphaten. In jedem sauren Chromatogramm wurde eine Vergleichsbahn mit Mono-, Di- und Triphosphat aufgetragen, im alkalischen statt des Triphosphates Trimetaphosphat und Tetrametaphosphat.

Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte mit Molybdatsprühreagens und UV-Licht.

Da ein Chromatogramm nur von löslichen Salzen ein richtiges Bild ergibt, mußten außer bei den löslichen WKPP, WAPP und WhexPP Aufschlußverfahren angewendet werden. Der Aufschluß erfolgte bei Raumtemperatur in einer kleinen Reibschale, in der das betreffende PP mit festem Natriumcarbonat oder -sulfid und etwa 2 ml Wasser verrieben wurde. Die abfiltrierte Lösung wurde dann zum Chromatographieren verwendet; sie enthielt in allen untersuchten Fällen eine hinreichende Menge Phosphat.

II.

UMSETZUNG VON FREIER POLYPHOSPHORSÄURE MIT ZWEIWERTIGEN ORGANISCHEN UND ANORGANISCHEN BASEN

a) Umsetzung mit organischen Diaminen

1. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Äthylendiammoniumpolyphosphates

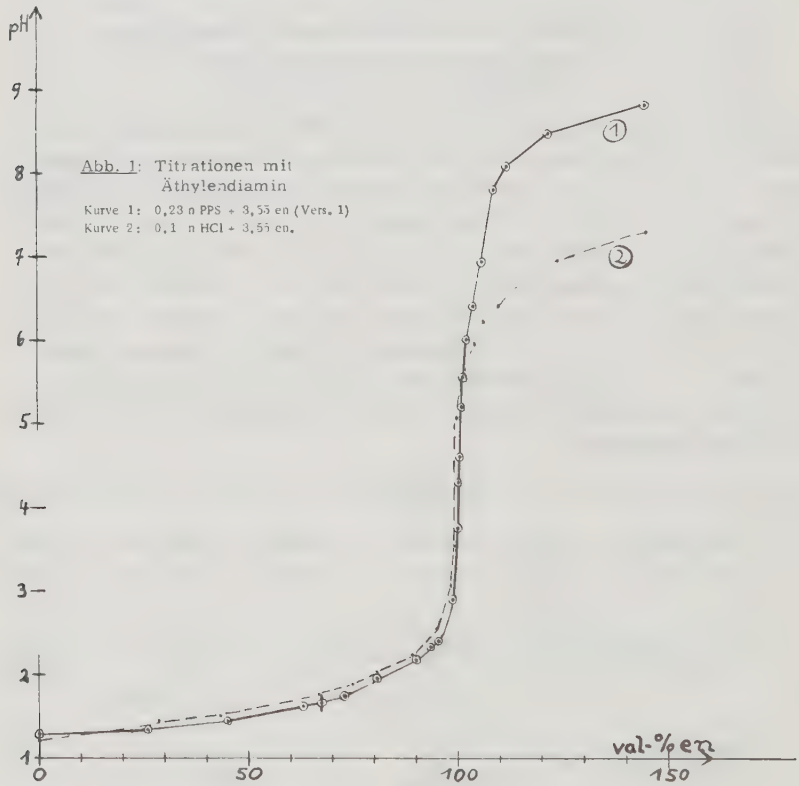
Setzt man zu freier, in Wasser gelöster PPS eine verdünnte wässerige Lösung von frisch destilliertem Äthylendiamin hinzu, so beobachtet man schon bei Zugabe des ersten Tropfens eine Trübung, die wieder verschwindet. Wird dieser Neutralisationsvorgang an Hand der potentiometrischen Titration verfolgt, so zeigt sich, daß noch vor dem Äquivalenzpunkt diese Trübung bestehen bleibt (Trübungspunkt); knapp vor dem Äquivalenzpunkt tritt dann eine plötzliche Aufhellung ein, wobei sich an der Gefäßwandung Öltröpfchen erkennen lassen, die sich unter völliger Klärung der Lösung rasch zusammenlagern. Tabelle 1 bringt die Ansatzdaten und die Messungen beim Trübungs- und Äquivalenzpunkt.

Tab. 1: Ansatzdaten und charakteristische Punkte der WenPP-Darstellung

Vers. No.	Vorgelegte PPS-Menge		Konz. der en-Lös.	Zusatz bis Trübung	pH der Trübung	Zusatz bis Pot. Sprung	pH des Pot. Sprgs.
	ml	mval	val/l	mval		mval	
1	170,o	39,5	3,55	26,6 =67,5val-%	1,67	39,6 =100,2val-%	4,30
2	194,o	42,o	8,05	26,6 =63,4val-%	1,66	42,6 =101,5val-%	4,33
3	100,o	16,2	8,05	9,65 =59,5val-%	1,94	15,6 = 96,7val-%	4,70

Die Kurve 1 (Abb. 1) zeigt den Neutralisationsverlauf von 0,23 n PPS mit 3,55 n en-Lösung (Versuch 1). Zum Vergleich wird in Kurve 2 (Abb. 1) auch der Neutralisationsverlauf von 0,1 n HCl mit der gleichen en-Lösung dargestellt.

Beide Kurven, die im sauren Bereich praktisch identisch verlaufen, zeigen deutlich, daß die PPS - die im Molekül viele saure Gruppen enthält - analog der einbasischen Salzsäure reagiert. Die sauren Grup-



(Abb. 1)

pen der PPS sind also alle von gleicher Stärke. Die schwächer basischen "Endgruppen", wovon jedes PPS-Molekül auf seine ganze Kettenlänge (etwa 100 PO_3-Gruppen) nur 2 enthalten kann, werden hier nicht näher betrachtet. Möglicherweise kann der schwache Kurvenknick bei pH = 6,5 durch die Neutralisation dieser Endgruppen hervorgerufen sein.

Nach dem Neutralpunkt zeigt die HCl-Kurve deutlich die Pufferwirkung des löslichen enium-Chlorides, während sich die PPS-Kurve wegen der Unlöslichkeit des enPP-Öles in den stärker alkalischen Bereich hinzieht.

(Ein experimenteller Vorteil der potentiometrischen Titration ist, daß gesicherte Aussagen über die Reinheit der Reaktionsprodukte gemacht werden können: die Mutterlauge besteht, wenn nur bis zum Äquivalenzpunkt titriert wird, aus reinem Wasser und dem geringen löslichen Anteil des Öles.)

Das so erhaltene Öl wird auf zweierlei Art untersucht:

1. nach seinem Verhalten noch in der Mutterlauge,
2. in reiner Form.

Zu 1.) a) In konzentrierter Lösung (8 val en/l) scheidet sich am Äquivalenzpunkt rasch ein Öl ab, in verdünnter Lösung (3 val en/l) erst beim Stehen über Nacht im Kühlschrank.
b) Im Überschuß von en wird die Suspension beim Umschütteln wieder leicht peptisiert. Bei Temperaturen über 10° erfolgt die Peptisation sogar weitgehend von selbst.
Ohne en-Überschuß läßt sich eine Peptisation des Öles in der Mutterlauge nur dann erreichen, wenn man Aceton zusetzt.
c) Das trübe Sol wird durch Säurezusatz allmählich wieder geflockt, andererseits durch Zusatz von KOH sofort völlig geklärt; aus dieser klaren Lösung fällt aber durch Alkohol oder Aceton kein Öl, sondern ein Salz.

Zu 2.) a) Das reine Öl ist in Wasser auch in der Wärme nur wenig löslich. Es enthält etwa 30% Wasser (über P_2O_5 im Vakuum ermittelt) und ist in organischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol unlöslich.

b) Das Öl wird an der Luft immer zäher, schließlich nach etwa 8 Tagen hart, wobei eine Gewichtsabnahme (Wasserverlust) zu messen ist; über P_2O_5 im Vacuum läßt sich dieser Prozeß eigenartigerweise nicht beschleunigen.
Ausbeute (aus Vers. 2): 6,8 g feuchtes Öl; über P_2O_5 im Vacuum: 4,75 g. Nach 20 Tagen hat die Härte so zugenommen, daß die Verbindung nun die Eigenschaften eines Glases aufweist, das sehr fest an der Gefäßwandung haftet. Nach längerem Stehen (etwa 8 Wochen) wird das Glas spröde und läßt sich vom Gefäß absplittern. Zugleich haben sich Kristalle gebildet, deren Pulverdiagramm in Diagr. 3 der Klapptafel am Anfang der Arbeit wiedergegeben ist.
Nach einem Jahr ist dieses Glas wieder klebrig geworden, ist aber dann teilweise zu Monophosphat hydrolysiert, wie die qualitative Untersuchung ergibt.

c) Im Gegensatz zur peptisierenden Wirkung des Acetons auf das Öl in Gegenwart der Mutterlauge (siehe 1 b) entzieht das Aceton dem reinen Öl Wasser und führt rasch eine extreme Verdickung herbei. Das entstehende gummiartige, durchsichtige, geschmacklose Produkt schmilzt bei 200 - 210° und zersetzt sich bei 215°. Abs. Äther und auch 96%iger Alkohol bewirken eine ähnliche Verdickung, wenn auch weniger stark, sodaß aus dem entstehenden Produkt sich lange Fäden ziehen lassen.

d) Das reine Öl löst sich nicht in kalter Salzsäure, auch beim Erwärmen nur sehr langsam.

e) Mit 3 n KOH gibt das Öl sofort ein weißes Pulver, das mäßig wasserlöslich ist, in Säuren sich aber sehr rasch löst.

Wie schon aus dem Titrationsverlauf zu erwarten, handelt es sich bei dem Öl um ein wasserhaltiges, neutrales Äthylendiammonium-Polyphosphat. Die Analyse ergibt:

$$50{,}25\%\ PO_3^-,\quad 19{,}4\%\,enH_2^{++},\quad 30{,}0\%\,H_2O.$$

Daraus folgt: $PO_3^- : enH_2^{++} : H_2O = 1 : 0{,}49 : 2{,}6$.

Der polymere Charakter wird durch das Papierchromatogramm (Aufschluß mit Natriumcarbonat) bewiesen, das eindeutig nur einen nichtwandernden Anteil zeigt.
Der Wassergehalt liegt bei 2,6 Mol H_2O/PO_3, sodaß dem Öl die Formel

$$\left[C_2H_4(NH_3)_2\right](PO_3)_2 \cdot 5{,}2\ H_2O$$

zukommt. (Diese Formel veranschaulicht - wie alle folgenden Formeln - nur das eine, wiederkehrende Glied der PP-Kette.)

Einer näheren Untersuchung wurde noch das unter 2e) erwähnte weiße Pulver unterzogen:

Das durch Verreiben von 4,6 g Öl mit einem Überschuß von 3 n KOH (8 ml) erhaltene weiße Salz wurde mit Aceton gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Es löste sich in Wasser (pH = 8) und wurde mit Aceton wieder gefällt. Das Röntgendiagramm erwies die Identität mit dem WKPP (9); auch die Analyse bestätigte durch das Verhältnis $K : PO_3 : H_2O = 0{,}97 : 1 : 1{,}47$ die Identität mit dem WKPP, das in Wasser gut löslich ist und aus seiner Lösung mit Alkohol oder Aceton als Salz gefällt wird; dadurch sind nun auch die Lösungs- und Fällungserscheinungen unter 1c) erklärt.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen über das wasserhaltige Äthylendiammoniumpolyphosphat.

1.) WenPP wird als wasserhaltiges, klares Öl durch Neutralisation von wässriger PPS mit etwa 8 n en-Lösung bei 0 - 5° C erhalten.

2.) Das reine Öl ist in Wasser und Säuren schlecht, in organischen Lösungsmitteln nicht, aber in verdünnten Laugen leicht löslich. Noch in der Mutterlauge wird es aber durch Aminüberschuß oder auch Aceton peptisiert, mit großen Mengen Aceton sogar gelöst. Bis zu einem bestimmten pH-Wert der Lösung (pH = 1,7) wirkt die PPS auch auf en "bindend", analog der Ca-Bindefähigkeit der Polyphosphate (siehe S.71).

3.) Beim Trocknen des Öles an der Luft oder über P_2O_5 wird erst nach längerer Zeit ein Glas erkalten, das nach etwa 8 Wochen kristallisiert. - Mit Aceton erfolgt sofort eine starke Verdickung

zu einer gummiartigen, durchsichtigen, geschmacklosen Masse, die bei 200 - 210° schmilzt und sich bei 215° zersetzt.

4.) Das Öl wird mit 3 n KOH in der Kälte sofort in festes WKPP übergeführt.

2. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Hexamethylendiammoniumpolyphosphates

Setzt man zu freier, in Wasser gelöster PPS eine 8 n Lösung von frisch destilliertem Hexamethylendiamin in Wasser hinzu, so beobachtet man im Gegensatz zum Äthylendiamin keinerlei Trübungserscheinung. Selbst beim Äquivalenzpunkt ist die Lösung völlig klar. Erst bei Zusetzen von 30 ml Aceton zur neutralisierten Lösung tritt eine starke Trübung auf, die zur Fällung führt, wobei sich am Boden auch ein Öl absetzt, das mit zusätzlichem 15 ml Aceton unter Reiben mit dem Glasstab fest wird. Die Lösung ist dann völlig geklärt. Nach einigem Stehen, Filtrieren, Waschen mit Aceton und Trocknen an der Luft zeigt sich der Bodenkörper als beständiges, grobes Pulver.

Der Titrationsverlauf wird durch die übliche Kurve der Säure-Basen-Titration wiedergegeben.
Tabelle 2 bringt die Ansatzdaten, die Messung des Äquivalenzpunktes und die Fällung mit Aceton.

Tab. 2: Ansatzdaten und charakteristische Punkte der WhexPP-Darstellung.

Vers. No.	Vorgelegte PPS-Menge		Konz. der hex. Lösg.	Zusatz bis Pot. Sprung	pH des	Erscheinungen b. Aceton-Zusatz			
	ml	mval		mval		15 ml	30 ml	45 ml	60 ml
4	175,2	44,5	8,03	43,7	5,12	starke Trübg.	Öl-Fällung	totale Klärung Öl wird fest	keine weitere Erscheinung

WhexPP läßt sich auch aus Salzen darstellen. Hierzu wird Grahamsalz $(NaPO_3)_x$ bzw. WAPP $(NH_4PO_3 \cdot 1{,}4\ H_2O)_x$ mit einer äquivalenten Menge von Hexamethylendiammoniumchlorid in wässriger Lösung umgesetzt. Es wird immer eine klare Lösung erhalten, die mit Aceton die gleiche Fällung in Form des groben Salzes ergibt. Durch Zerreiben in der Mutterlauge lassen sich die Brocken mühelos zerkleinern.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Salz wird wie folgt untersucht:

1.) Das farblose Pulver, dessen Ausbeute in Versuch 4 mit 6,54 g = 5,05 g wasserfrei = 82,0% der Theorie bestimmt wird, ist in kaltem Wasser mäßig, in etwas erwärmten Wasser gut löslich, aber unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

2.) Das Salz ist im Gegensatz zum en-Salz sehr leicht löslich in Säure.

3.) Mit 4 n KOH tritt bei leichtem Erwärmen unter Geruch nach Hexamethylendiamin sofort Lösung ein.

4.) Das Pulverdiagramm des Salzes (Diagr. 1) zeigt nur wenige schärfere neben zwei diffusen Interferenzen. Nach einjährigem Lagern bei Raumtemperatur ist eine weitgehende Ordnung des Kristallgitters auf Grund des Pulverdiagramms (Diagr. 2) festzustellen. Die breiten diffusen Interferenzen sind verschwunden und es sind mehr und ziemlich scharfe Linien aufgetreten.

5.) Das Salz erweist sich im Papierchromatogramm als reines, sehr beständiges Polyphosphat, das noch nach 1 Jahr trotz des Wassergehaltes nicht hydrolysiert ist.

6.) Beim Wasserentzug durch Erhitzen spielt sich folgendes ab: Bei 120° im Trockenschrank tritt in der 1. Stunde ein Verlust von 21,20% auf, in der 2. Stunde erfolgt aber wieder eine Wasseraufnahme von 0,16%, sodaß nur mehr 21,04% Wasserabgabe vorgetäuscht wird; eine Stunde bei 230° bringt Zersetzung unter Verkohlung und Amin-Entwicklung.

Durch die Gewichtszunahme beim längeren Verweilen auf 120° zeigt also das Salz die gleiche Hydrolysenerscheinung, wie sie am WKPP und WAPP als charakteristische Reaktion wasserhaltiger Polyphosphate nachgewiesen ist (11).

7.) Entzieht man das Wasser im Exsiccator über $CaCl_2$ bzw. P_2O_5, so beobachtet man keine Strukturänderung, im Gegensatz zum WKPP und WAPP (11). Der Exsiccatorabbau hatte folgenden Verlauf (Tabelle 3):

Tab. 3: WhexPP-Entwässerung über $CaCl_2$ und P_2O_5 bei 10 Torr und Raumtemperatur; Einwaage: 817,o mg.

	Zeit	noch enthaltenes Wasser (mol H_2O/PO_3)	(mol H_2O/1 WhexPP)
$CaCl_2$:	0 Stunden	2,25	4,50
	26 Stunden	0,23	0,46
	50 Stunden	0,25	0,50
	42 Tage	0,25	0,50
P_2O_5:	6 Tage	0,14	0,28
	3 Monate	0,13	0,26

Zu Beginn liegt also ein Salz mit 4,5 H_2O/1 WhexPP,
nach Wasserentzug über $CaCl_2$ mit 0,5 H_2O/1 WhexPP,
nach Wasserentzug über P_2O_5 mit 0,26 H_2O/1 WhexPP vor.

8.) Wie schon aus dem Titrationsverlauf und dem Papierchromatogramm zu erwarten, handelt es sich bei diesem Salz um ein wasserhaltiges neutrales Hexamethylendiammoniumpolyphosphat.
Diese Vermutung wird auch durch die Analyse bestätigt.
Gefunden: 44,43% PO_3, 32,85% $hexH_2$ (errechnet aus 7,78% N), 22,72% H_2O (Rest).
Daraus folgt: PO_3: $hexH_2$: H_2O = 2 : 0,988 : 4,48.
Das Salz hat demnach die Formel $[C_6H_{12}(NH_3)_2]\,(PO_3)_2 \cdot 4{,}5\,H_2O$.

3. Strukturbetrachtung der Alkyl-Diammonium-Polyphosphate

Die auffälligen Löslichkeitsgegensätze zwischen WenPP und seinem homologen WhexPP, sowie das schlechte Kristallisationsvermögen des ölig anfallenden WenPP weisen auf grundsätzliche Unterschiede in der molekularen Anordnung der organischen Ammoniumionen hin.

Äthylendiamin, dessen Molekülgestalt hier aus den Pauling'schen Atom-Bindungsradien (22) und dem Tetraederwinkel an den C-Atomen ($109^{\circ}\ 28'$) berechnet wird, bevorzugt bei den Reaktionen die cis-Stellung der N-Atome. Diese haben dann einen Schwerpunktabstand von 2,54 Å (Abb. 2a, Seite 18).

Im Hexamethylendiamin ist durch analoge Molekülberechnung, die ähnlich von Weiß und Michel (23) durchgeführt wurde, ein Schwerpunktabstand der endständigen N-Atome von 8,70 Å anzunehmen, der sich damit etwa 3,5 mal so groß als der des en erweist.

Die Struktur des PP-Moleküls in wässeriger Lösung wird allgemein als gestreckte oder spiralartige Kette angenommen, deren Glieder abwechselnd aus Phosphor- und Sauerstoffatomen bestehen. Dabei können diese Atome einen Winkel zueinander einnehmen, der ebenfalls durch das Tetraedermodell annähernd gegeben ist. In den meisten Verbindungen mit Sauerstoff-Brücken liegen zwar Abweichungen vom Tedraederwinkel vor; auch im PP-Molekül ist damit zu rechnen. Eine genaue Bestimmung bleibt der vorerst noch nicht möglichen Strukturanalyse vorbehalten.

Hier kann aber ein idealisiertes Modell (Abb. 2 b) Anhaltspunkte zum Verständnis der Eigenschaften des WenPP bieten. Für dieses Modell gelten folgende Annahmen:

I. Alle auftretenden Winkel werden dem Tetraederwinkel von $109^{\circ}\ 28'$ gleichgesetzt.
II. Die geladenen O-Atome befinden sich in cis-Stellung, also in der Lage des geringsten Abstandes voneinander.

Die unter diesen Voraussetzungen erhaltene P-O-P-Kette liegt dann im ideal gestreckten Zustand mit einem Maximum an Bauelementen identischer Anordnung vor, was die Kristallisation des PP-Anions maximal gegünstigen würde.

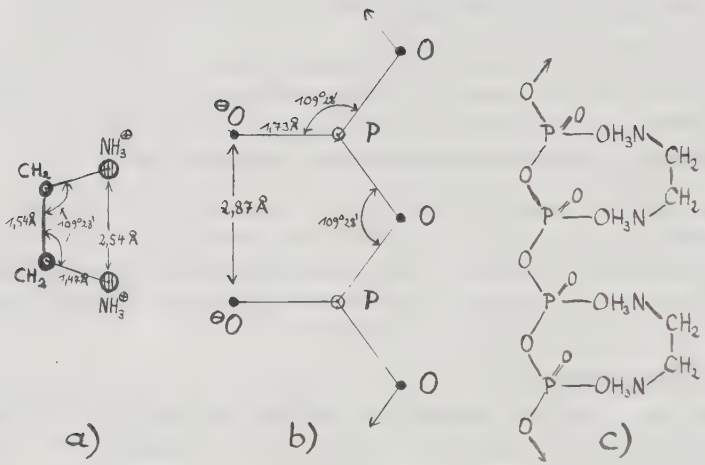


Abb. 2: a) Ermittlung des Schwerpunktabstandes der NH_3^+ - Gruppen im en-Molekül.

b) Ermittlung des Schwerpunktabstandes der negativen Ladungen im PP-Anion.

c) Vermutliche intramolekulare Anordnung des en im WenPP.

Mittels der Atombindungsradien ($r_P = 1,10$ Å; $r_O = 0,66$ Å) kann man nun den Schwerpunktabstand (d) von zwei benachbarten geladenen O-Atomen nach

$$d = 2 \cdot (1,10 + 0,66) \cdot \sin \frac{109^\circ 28'}{2} = 2,87 \text{ Å}$$

berechnen:.

Bei der Reaktion der PPS mit dem enium-Ion, in dem der Abstand der NH_3^+ - Gruppen, wie oben am Modell errechnet, etwa 2,54 Å beträgt, könnte es also durchaus möglich sein, daß das enium-Ion mit

zwei benachbarten negativ geladenen Sauerstoff-Atomen einer einzelnen POP-Kette sich vereinigt, was einer intramolekularen Reaktion entsprechen würde. Abb. 2c) versucht diesen Sachverhalt darzustellen, woraus zugleich erkennbar ist, daß so das PP-Molikül in seiner ganzen Länge von en teilweise bedeckt wird, d.h. die Oberfläche des enPP-Moleküls besteht jetzt zum größeren Anteil aus den Hydrophoben CH_2 - Gruppen.

Eine derartige Oberflächengruppierung kann nun die frühzeitige Trübungserscheinung bei Zusatz des en zur PPS so erklären, daß jedes en-Molekül sofort an zwei negativ geladenen Stellen der PP - Kette, wie Abb. 2c) zeigt, abgefangen wird und die so ausgebildeten hydrophoben CH_2 - Oberflächen sich analog der Paraffin-Moleküle anziehen und vereinigen. Dadurch kann der Ölcharakter, der bei der Ausflockung nahe dem Neutralpunkte klar zutage kommt, erklärt werden. Daß dieses Öl aber auch noch einen hohen Wassergehalt aufweist, der sich gar nicht so leicht entfernen läßt, kann durch die restlichen, hydrophilen O - Atome im Molekül verständlich werden.

Diese Eigenschaft des WenPP, als hydrophobes Öl trotzdem eine größere Menge Wasser binden zu können, läßt sich auch aus Verzerrungserscheinungen sehr großer Moleküle erklären:

Der Abstand der Ladungsschwerpunkte des enium-Ions ist gegenüber dem der negativen Sauerstoffe in der idealisierten PP-Kette um 2,87 - 2,54 = 0,33 Å kleiner. Daher ist eine Verzerrung der P-O-P-Kette, wahrscheinlich unter Minderung des Tetraederwinkels am Brücken-Sauerstoffatom, anzunehmen; dies kann zu einer Verknäuelung der Kette führen, was die Kristallisation behindert. Die Verzerrung kann außerdem eine Erhöhung des Dipolmoments und damit der zwischenmolekularen Kräfte hervorrufen, die eine "Koazervation", d.i. die Fällung einer zweiten flüssigen Phase, bewirken.

In diesem Zusammenhange sei auch auf das vo ILER (24) beschriebene wasserhaltige Magnesium-Polyphosphat hingewiesen, das allerdings nicht durch Neutralisation, sondern durch mehrfachen Umsatz von $MgCl_2$ mit (Na, K) PP hergestellt wird. Es fällt ebenso als

Öl an und enthält einen größeren Anteil Wasser (siehe S.69). Iler hält diese ölartige Beschaffenheit in Anlehnung an Untersuchungen über makromolekulare Kolloide von Bungenberg de Jong (25) für ein "typisches Verhalten makromolekularer Kolloide vom hochviskosen Typ. ....Solche Moleküle streben wahrscheinlich darnach, sich aufzuwickeln und sich ebenso mit den anderen zu assoziieren, so daß gilt, was Bungenberg de Jong festgestellt hat: im Koazervat gibt es wechselseitig assoziierte Makromoleküle, welche mit ihren peripheren Schlingen in jedes andere in jedem Verhältnis eindringen".

Unterstellt man, daß das Mg-Ion wie das enium-Ion intramolekular mit der PP-Kette reagiert, so muß der geringe Ionendurchmesser des Mg-Ions (2 · 0,78 = 1,56 Å) eine starke Verzerrung der PP-Kette hervorrufen, was, wie beim WenPP erläutert, der Kristallisation entgegenwirkt; so könnte die Feststellung von Bungenberg de Jong aus der Strukturbetrachtung eine Erklärung finden.

Daß nun das Hexamethylendiamin im Gegensatz zum Äthylendiamin bei der Neutralisation der PPS keine unlösliche Phase gibt, kann seine Ursache im folgenden haben:

Liegt, wie oben erklärt, im WenPP eine "intramolekulare" Anordnung des en vor, so wird die etwa 3,5 mal längere Kette des hex sicherlich nicht intramolekular angeordnet sein, sondern eher eine Verbindung zwischen zwei zueinander parallel liegenden PPS-Ketten anstreben, also eine "inter-molekulare" Verbindung bilden (Abb. 3),

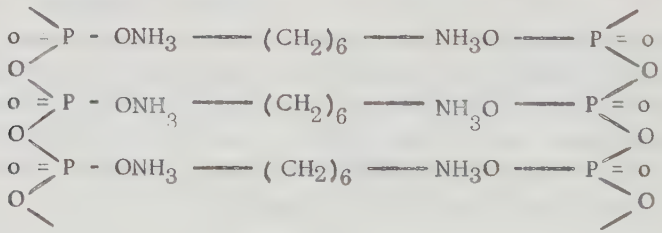


Abb. 3

die erst zustande kommt, wenn das äquimolare Gemisch der Komponenten aus der wässerigen Lösung mit Aceton ausgefällt wird.
Die regelmäßige Anordnung kann auch den besser kristallisierten Zustand der Verbindung erklären.

Auch die Ergebnisse von Weiss und Michel (23), die die Kalium-Ionen eines K-Ks-Einkristalls mit einer hex-Lösung gegen $hexH_2^{2+}$ austauschen (heterogene Reaktion) und anschließend den Einkristall röntgenographisch auswerten, zeigen die gleiche intermolekulare Anordnung des $hexH_2^{2+}$ zwischen zwei PP-Ketten.

Darüber hinaus finden die genannten Autoren, daß durch den Austausch des K-Ions gegen $hexH_2^{2+}$ nur e i n e Gitterdimension geändert wird, nämlich der Netzebenen-Abstand in Richtung der a-Achse von $d_{(100)}$ = 10,04 Å auf 12,1 Å, während die Abstände auf der b- (= Faser-) und auf der c-Achse nahezu gleichbleiben. Diese nur eindimensionale Änderung beim Kationenaustausch besagt, daß der Ionenaustausch beim festen K-Ks zwischen 2 Schichten, die durch die b - c - Ebene definiert sind, verläuft. (siehe auch S. 74)

Abschließend lassen sich die Strukturbetrachtungen am WenPP und WhexPP folgendermaßen zusammenfassen:

1. Im WenPP sind die enium-Ionen wahrscheinlich intramolekular gebunden und behindern so durch Verzerren der PP-Kette die Kristallisation; außerdem wird eine verstärkte Assoziation hervorgerufen, die den öligen, hydrophoben und dennoch stark wasserhaltigen Charakter bedingen kann.

2. Im WhexPP ist wegen der 3,5 mal größeren Kettenlänge des hex eine intramolekulare Anordnung nicht möglich. Die intermolekulare Verknüpfung zweier PP-Ketten erlaubt jedoch eine weitgehend spannungsfreie Struktur, die die Kristallisation und die Wasserlöslichkeit begünstigen kann.

b) Umsetzung mit einfachen anorganischen Basen

Die nachfolgenden Versuche dienen dem Zwecke, Polyphosphate zweiwertiger Metalle wie Barium (Versuch 5 - 7), Nickel (Versuch 15 - 16) und Kupfer (Versuch 17) aus wässriger Lösung darzustellen.

1. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Bariumpolyphosphates

Setzt man zu freier, in Wasser gelöster PPS eine konzentrierte wässrige Lösung von Bariumhydroxyd, so beobachtet man schon bei Zugabe des ersten Tropfens weiße Flocken, die wieder verschwinden. Wird dieser Neutralisationsvorgang durch potentiometrische Titration verfolgt, so zeigt sich, daß noch vor dem Äquivalenzpunkt diese Flocken bestehen bleiben, die Lösung bleibend trüben und sich teilweise als durchscheinende Gallerte an der Gefäßwandung zusammenlagern. Diese Flockung erfolgt unabhängig von der zugesetzten $Ba(OH)_2$-Menge, die zwischen 73 - 91 val-% schwankt, jedoch immer beim gleichen pH von etwa 2,1. Der Potentialsprung ist in verdünnter Lösung sehr scharf, in konzentrierter etwas schleppend. Dieser Verzögerungseffekt dürfte von der gebildeten Gallerte auf der Elektrodenoberfläche herrühren.

Der Potentialsprung liegt bei pH etwa 7; der Neutralisationsverlauf gibt das übliche Kurvenbild. In allen Fällen wird eine annähernd gleich starke $Ba(OH)_2$-Lösung verwendet, hingegen die vorgelegte Säurekonzentration geändert, wie Tabelle 4 zeigt.

Die Titrationsapparatur ist Seite 27, Abb. 4 gezeigt. Ein gleichbleibender Stickstoffstrom dient zum Rühren und CO_2-Ausschluß. Zur Titration ist eine automatische Bürette, die bei Gebrauch mit Natronkalk-Röhren gegen CO_2 abgesichert wird, am bequemsten.

Tab. 4: Ansatzdaten und charakteristische Punkte der WBaPP-Fällung.

Vers. No.	Vorgelegte PPS-Menge mval	Konz. val/l	Konz. der $Ba(OH)_2$ Lösg. val/l	Zusatz bis Trübung mval	pH der	Zusatz bis Potentialsprung mval	pH des
5	8,0	0,08	0,326	6,22 =77,8val-%	2,12	7,85 =98,1val-%	7
6	4,0	0,04	0,324	2,95 =73,7val-%	2,09	4,05 =101,2val-%	7
7	19,23	0,154	0,312	17,5 =91,0val-%	2,2	19,3 =100,4val-%	7

Die nach der Titration entstandene Suspension wird wie folgt untersucht:

1.) Beim Stehen über Nacht im Kühlschrank teilt sich die etwa 300 ml betragende Suspension zur Hälfte in zwei Schichten, wobei die obere völlig klar, die untere milchig trüb ist. Der bereits während der Titration angefallene Anteil an Gallerte hat dabei zugenommen. Aceton beschleunigt die Trennung nur in geringem Maße, wie ein Vergleich der Ausbeuten zeigt (Tab.5):

Tab. 5: Ausbeuten der WBaPP-Versuche.

Vers. No.	angew. PPS-Menge mval	Aceton-Zusatz ml	Stehen Std.	Menge d.Ba-Salze Paste mg	Vak.trocken mg	°C	Std.	Wassergehalt d.Erhitzen %H_2O	Ausbeute an wasserfreiem Salz mg	%d.Th.
5	8,0	30	-	-	-	480	40	10,3	-	-
6	4,0	30	2	5200	600 (mit $CaCl_2$)	480	40	12,1	528	90
7	19,2	0	18	17000	4030 (ohne $CaCl_2$)	500	17	30,0	2820	99

2.) Dekantiert man die trübe Phase vom Bodenkörper ab, so erreicht man durch Zentrifugieren eine weitere Trennung der Suspension, wobei die Trübung kompakt wird. Nach dreimaligem Waschen mit Aceton ergibt sich eine steife, weiße Paste, die in ihrer Konsistenz auch durch weitere Acetonbehandlung nicht mehr geändert wird.

3.) Die so erhaltene, weiße, steife Paste trocknet im Vakuum rasch zu einem weißen Pulver ein, wobei bereits nach einer Stunde 60%, nach 2 Std. 70,6%, nach 3 Std. 75% Gewichtsverlust auftreten (11 Torr). Dabei verringert sich auch das Volumen der Paste außerordentlich stark. Da das weiße Pulver noch 7,2 H_2O/1 WBaPP enthält, ergibt sich aus dem Verlust von 75% ein Wassergehalt der Paste von etwa 125 H_2O/1 WBaPP.

4.) Über $CaCl_2$ im Vakuum verliert die Paste noch mehr Wasser, nämlich bis zu 88% des Gesamtgewichtes. Über P_2O_5 wird der H_2O-Gehalt weiter bis zu einem konstanten Gehalt reduziert. Folgende Tabelle 6 zeigt einen Exsiccatorabbau (10 Torr), ausgeführt mit dem in Versuch 7 erhaltenen Salz, dessen Paste nur im Vakuum ohne Trockenmittel vorentwässert wurde.

Tab. 6: WBaPP-Entwässerung über $CaCl_2$ und P_2O_5, 10 Torr, Raumtemperatur. Einwaage 399,5 mg.

	Zeit (h)	noch enthaltenes Wasser (mol H_2O/PO_3)	(mol H_2O/1 WBaPP)
$CaCl_2$:	0	3,60	7,20
	18	0,84	1,68
	46	0,78	1,56
	114	0,78	1,56
	265	0,75	1,50
	314	0,75	1,50
P_2O_5:	24	0,62	1,24
	72	0,57	1,14
	172	0,51	1,02
	214	0,45	0,90

5.) Das aus der Paste durch Entwässern im Vakuum oder auch über einem Trockenmittel erhaltene Salz ist röntgenographisch amorph. Dagegen bringt ein Tempern bei 500° (17 Std.) ein klares Pulverdiagramm (Diagr. 4) mit sehr vielen Linien. Dieses ist identisch mit dem Diagramm des BaPP, das Thilo und Grunze (18) aus Barium-Dihydrogenmonophosphat durch Erhitzen dargestellt haben.

6.) Wird das BaPP geschmolzen (Schmelzpunkt 860°), so findet man nach dem Abkühlen ein sprödes, amorphes Glas, das aber auch durch längeres Tempern bei verschiedenen Temperaturen nicht mehr in die kristalline Form gebracht werden kann.

7.) Wie aus dem regelmäßigen Neutralisationsverlauf nicht anders zu erwarten, handelt es sich bei der dargestellten Verbindung um ein reines, neutrales, wasserhaltiges Barium-Polyphosphat. Die Analyse der nur im Vakuum getrockneten Paste (Versuch 7) bringt die Bestätigung:

PO_3	37,76 %
Ba	31,80 %
H_2O	29,99 %
	99,55 %

Aus dem Verhältnis

$Ba : PO_3 : H_2O = 1 : 2,07 : 7,19$ ergibt sich die Formel

$$Ba(PO_3)_2 \cdot 7,2\ H_2O.$$

Nach den Erfahrungen der Papierchromatographie mit PP (15) ist der polymere Charakter durch den einzigen, nicht wandernden Flecken im Chromatogramm bewiesen, wobei der notwendige Aufschluß mit kalter, konzentrierter Sodalösung unter Vertreiben erfolgt und anschließend das $BaCO_3$ durch Filtrieren entfernt wird. (Der Aufschluß erfolgt umso leichter, je mehr Wasser das Salz enthält.)

2. Zur Darstellung des wasserhaltigen Kupferpolyphosphates (Titration mit Hydroxyd-Suspensionen)

Vorversuche ergaben, daß grundsätzlich auch feste Hydroxyde mit freier, wässriger PPS umsetzbar sind. Da bei Verwendung von Hydroxyden dieser Art, die allgemein nur bei zwei- und mehrwertigen Metallen auftreten, auch ein schlecht lösliches Polyphosphat zu erwarten war, zudem auch die Mehrwertigkeit der Kationen die Bildung von basischen Salzen ermöglichen könnte, lag der Gedanke nahe, auch den Neutralisationsverlauf der PPS mit festen Hydroxyden mittels der potentiometrischen Titration zu verfolgen. Die Darstellung einer dazu geeigneten Hydroxyd-Suspension mit konstantem Titer (Hydroxyd-Maß-Suspension) wird im folgenden beschrieben.

Bereitung einer Maß-Suspension aus Kupfer- oder Nickelhydroxyd.

Entscheidend für die Brauchbarkeit einer Maß-Suspension dieser Art war die Lösung der folgenden Aufgaben:

1. Die Bereitung einer stabilen Suspension,
2. die Ermittlung des Fehlers, der durch Anhaften der Suspensionsteilchen an der Gefäßwandung der Bürette eintreten muß.

Die erste Aufgabe konnte mit Hilfe eines Peptisationsmittels und der apparativen Einrichtung, die zweite durch statistischen Vergleich mehrerer Versuche gelöst werden.

Zu 1: Bereitung des reinen Hydroxydes und Peptisation.
Durch Umsetzen einer sehr verdünnten Kupfersulfat - bzw. Nickelchlorid-Lösung mit einem geringen Überschuß von 0,5 n NaOH erhält man die Hydroxyde in der üblichen, flockigen Form. Während bei $Ni(OH)_2$ hier keine Komplikation auftritt, empfiehlt es sich doch beim $Cu(OH)_2$ unter Eiskühlung zu arbeiten, wobei die Gefahr einer Wasserabspaltung zu CuO sicher ausgeschlossen wird. Nach Filtration (am besten durch Filter Nr. 595 von Schleicher & Schüll) wird mit kaltem Wasser dreimal gewaschen; das Waschwasser ist dann neutral. Je schneller diese Manipulationen erfolgen, um so weniger

altern die Hydroxyde und so lassen sie sich gut vom Filter spülen. Setzt man nun einige Tropfen Glycerin (5 Tropfen auf etwa 20 ml Suspension) hinzu, und rührt gut durch, so peptisieren sich die Hydroxyde rasch. Dies geht besonders leicht beim Nickel vor sich. Um bei der Titration eine gleichbleibende Verteilung der Suspension gewährleisten zu können, wird am besten ein konstanter Stickstoffstrom hindurchgeleitet. Zu diesem Zweck dient nebenstehende Apparatur (Abb. 4). In einem 150 oder 400 ml Becherglas, das mit einem mehrfach durchbohrten Stopfen verschlossen ist, befindet sich neben den Elektroden und einem Thermometer ein Rohr ① und das untere Ende eines kalibrierten, 50 ml fassenden Tropftrichters.

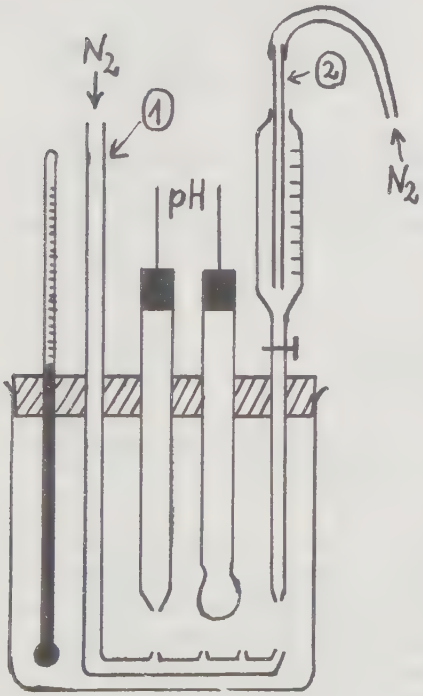


Abb. 4: Apparatur zur Titration mit Hydroxyd Maß-Suspensionen

Die Röhre ① besitzt nahe dem Boden des Becherglases mehrere Öffnungen, durch die Stickstoff perlt und so die Lösung ständig durchrührt.
Zugleich wird dadurch der Einfluß von CO_2 ausgeschlossen.
Im Tropftrichter befindet sich auch ein Rohr ② , durch das Stickstoff in die Hydroxyd-Suspension strömt und die gleichmäßige Verteilung der Hydroxyd-Teilchen sichert. Dieses Rohr wird beim Ablesen herausgezogen. Mit Abnehmen der Höhe des Flüssigkeitsspiegels muß die Stärke dieses Stickstoffstromes reduziert werden. Als Meßgerät dient das pH-Gerät der Firma Pusl in München.

Zu 2: Ermittlung des Fehlers, der durch Anhaften von Teilchen an der Gefäßwandung entsteht.

Zur Ermittlung dieses Fehlers werden die Titrationsversuche 8 - 11 für $Cu(OH)_2$, 12 - 14 für $Ni(OH)_2$ durchgeführt, wobei als Vorlage n/10 HCl dient, die soweit verdünnt wird, daß die Elektroden immer gut eintauchen. Nach erfolgtem Potentialsprung und Zugabe eines Überschusses an Hydroxyd wird dieser Überschuß wieder durch n/10 HCl zurücktitriert. (Die Rücktitration dient der genauen Ermittlung der pH-Werte des Potentialsprungs.) Der Verlauf dieser Titrationen wird in den Kurven 1 und 2 (Abb. 5, Seite 30) wiedergegeben. Nebenstehende Tabelle 7 (Seite 29) zeigt die Ansatzdaten und die ermittelten Fehler.

Die in dieser Tabelle in der ersten Fehlerspalte angeführten Hydroxydverluste ergeben für die Cu-Hydroxydtitration einen mittleren Verlustwert von 8,14%. Die Einzelmessung zeigt hinsichtlich dieses Wertes einen Fehler von $F_m = \pm 1{,}91$, wie die durchgeführte Fehlerrechnung nachweist.

$$F_m = \sqrt{\frac{\sum (f)^2}{n(n-1)}}$$

(f = Fehler der Einzelmessung, n = Anzahl der Einzelmessungen, F_m = mittlerer Fehler des Mittelwertes)

Die in der zweiten Fehlerspalte angeführten Verluste (= Fehler der Titration plus Rücktitration) bringen einen mittleren Verlustwert von 8,48%. Hinsichtlich dieses Betrages weist die Einzelmessung einen Fehler von $F_m = \pm 1{,}59$ auf. Da bei den nachfolgenden Neutralisationsversuchen von PPS mit dieser Kupferhydroxydsuspension keine Rücktitration erfolgt, sind nur die Fehler am 1. Äquivalenzpunkt zu berücksichtigen. So genügt die Feststellung, daß von den bis zum Potentialsprung zugesetzten $Cu(OH)_2$ - Äquivalenten immer (8,1 $\pm$ 1,9)% abgezogen werden müssen. Es läßt sich also mit dieser Titrationsmethode sicher die Bildung eines basischen Salzes feststellen.

Tabelle 7

Ansatzdaten und ermittelte Fehler bei der Hydroxydtitration

Vers. No.	Kurve No. (Abb.5)	Vorgelegte HCl		Suspensions-Konzentration	Äquival. Punkt	Suspensions Zusatz bis neutral		Fehler am 1. Äquivalenzpunkt		Suspensions zusatz bis Überschuß		HCl-Zusatz bei Rücktitration bis neutral		Fehler am 2. Äquivalenzpunkt	
		ml	mval	val/1	pH	ml	mval	mval	%	ml	mval	ml	mval	ml	%
8(Cu)	-	15,0	1,50	0,0552	4,4	30,0	1,66	0.16	9,65	42,0	2,32	6,0	0,60	0,22	9,50
9	-	15,0	1,50	0,0457	4,4	36,3	1,66	0,16	9,65	51,0	2,33	6,0	0,60	0,23	9,87
10	1	100,0	4,0	0,1069	4,3	39,7	4,24	0,24	5,66	51,5	5,50	11,5	1,15	0,35	6,35
11	-	100,0	4,0	0,0915	4,5	47,4	4,33	0,33	7,62	60,0	5,50	10,5	1,05	0,45	8,18
								Mittel	8,14					Mittel	8,48
12 (Ni)	-	100,0	4,0	0,1079	4,5	41,2	4,45	0,45	10,11	51,0	5,50	8,8	0,88	0,62	11,28
13	2	100,0	4,0	0,1100	5,0	38,1	4,20	0,20	4,76	50,0	5,50	10,5	1,05	0,45	8,18
14	-	100,0	4,0	0,1090	4,8	38,9	4,24	0,24	5,66	50,4	5,50	10,0	1,00	0,50	9,10
								Mittel	6,84					Mittel	9,52

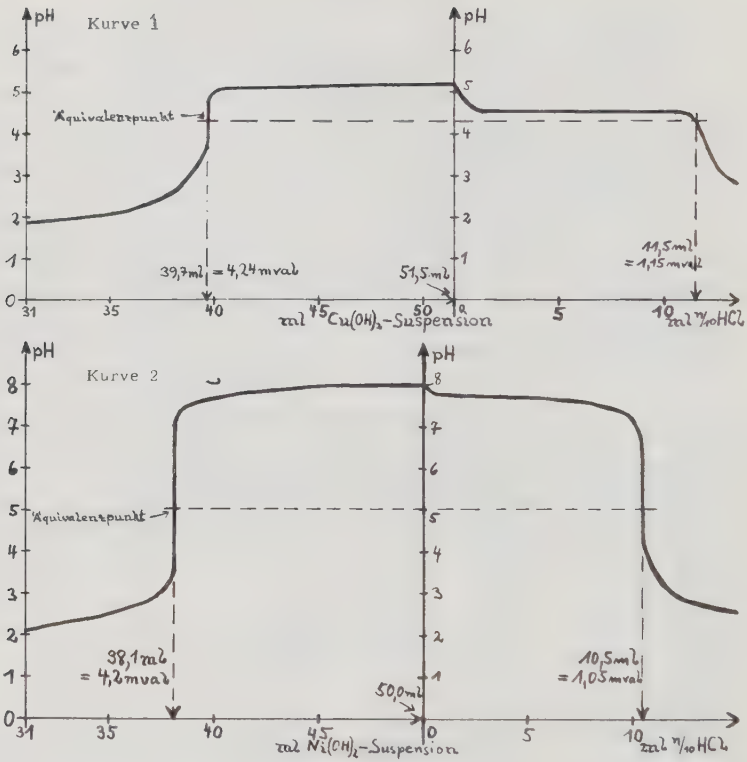


Abb. 5: Kurven zur Fehlerermittlung der Suspensions-Titration mit $Cu(OH)_2$: Kurve 1, mit $Ni(OH)_2$: Kurve 2.

Für eine Nickelhydroxydsuspension ergeben sich die Fehler:
der ersten Fehlerspalte : $(6,84 \pm 2,70)\%$,
der zweiten " : $(9,52 \mp 1,59)\%$;
also müssen in den nachfolgenden Titrationsversuchen von PPS mit Nickelhydroxyd-Suspensionen am Neutralpunkt immer $(6,84 \pm 2,70)\%$ von den zugesetzten $Ni(OH)_2$-Äquivalenten abgezogen werden.

Anwendung der Maß-Suspensionen zur Darstellung des Kupfer-Polyphosphates. (Versuch 15 und 16)

Setzt man zu freier, in Wasser gelöster PPS eine eingestellte Suspension von Kupferhydroxyd hinzu und verfolgt den Neutralisationsvorgang mittels eines pH-Meßgerätes (Apparatur siehe Seite 27), so fällt auf, daß sich das Hydroxyd zwar gut mit der Farbe des hydratisierten Cu-Ions löst, sich aber auch bis zum Potentialsprung keinerlei Niederschlag oder Trübung bildet. Tabelle 8, Seite 32, veranschaulicht, daß in beiden Versuchen beim Potentialsprung (pH etwa 4) genau innerhalb der ermittelten Fehlergrenzen diejenige Hydroxydmenge zugesetzt ist, welche der PPS-Menge äquivalent ist. Das beweist, daß neutrales Kupferpolyphosphat nicht nur in wässriger Lösung entsteht, sondern auch in Wasser löslich ist.

Setzt man über diesen Äquivalenzpunkt hinaus Hydroxydsuspension zu, wie es Versuch 15 zeigt, so tritt sofort eine bleibende, hellblaue Trübung von $Cu(OH)_2$ auf. Rücktitration mit PPS liefert wieder den gleichen charakteristischen Äquivalenzpunkt. Es wird also, auch wenn man Kupferhydroxyd mit PPS titriert, kein basisches Salz gebildet.

Eine papierchromatographische Untersuchung der neutralen Lösung von Versuch 16 (umgesetzt mit Na_2S) ergibt, daß neben PP nur Spuren mehrerer Oligophosphate (Mono-, Di-, Tri- usw.) anwesend sind. Trimetaphosphat ist nicht zu finden. Letzteres tritt erst auf, wenn man die Lösung längere Zeit über 20° hält.

Wenn aber das Cu-Hydroxyd im Überschuß zugesetzt wird und diese Suspension einige Stunden steht, findet man chromatographisch im Hydroxydniederschlag neben Spuren von Mono- nur noch eine große Menge von Diphosphat. Das in der CuPP-Lösung anwesende feste Kupferhydroxyd hat also das CuPP teilweise unter Bildung von Cu-Diphosphat zersetzt. Diese Tatsache weist darauf hin, daß das Cu-Ion in schwach saurer Lösung (pH = 4,3) bereits einen hydrolysierenden Einfluß auf die P-O-P-Kette der PP ausübt. Eine ähnliche Beobachtung in schwach alkalischem Medium haben BAMANN und MEISENHEIMER (26) beschrieben.

Tabelle 8

Ansatzdaten und charakteristische Punkte der CuPP-Titration

Vers. No.	Vorgelegte PPS-Menge			Suspensions-Konzentr.	Pot. Sprung	Suspensions-Zusatz bis neutral			Suspensions-Zusatz bis Überschuß			PPS-Zusatz bei Rücktitration (Konz. 0,20)
						ohne Fehlerrechng.		mit Fehlerrechng.	ohne Fehlerrechng.		mit Fehlerrechng.	
	ml	mval	Konz. val/l	val/l	pH	mval	mval	mval	mval	mval	mval	mval
15	100,0	4,00 =100 val%	0,040	0,0835	4,0	4,27 =106 val%	3,84 =96 val%	4,00 =100 val%	5,65 =141 val%	5,09 =127 val%	5,30 =132 val%	1,02 =25 val%
16	100,0	4,00 =100 val%	0,040	0,0834	4,2	4,42 =110 val%	3,98 =99 val%	4,15 =103 val%	-	-	-	-

Alle im folgenden erwähnten Versuche, das WCuPP aus seiner wässrigen Lösung zu isolieren, führten zu keinem befriedigenden Erfolg.

Wenn man z.B. die Lösung im Vakuum (1 Torr) bei etwa 0 - 5° eindampft, so hinterbleibt zwar ein blaues, durchsichtiges, sehr zähes Produkt, das unter Kühlung mit flüssiger Luft fest wird und schuppenartig glänzt. Es löst sich in Wasser nur mehr zu einem geringen Anteil mit blauer Farbe. Im Papierchromatogramm (Aufschluß mit Na_2S) zeigen sich etwa gleich große Anteile an Poly-, Di- und Monophosphat neben kleineren Mengen der anderen Oligophosphate einschließlich Trimetaphosphat (aber kein Tetrametaphosphat).

Die WCuPP-Lösung gibt zwar mit Alkohol eine Trübung (nicht mit Aceton), wobei auf 240 ml Lösung etwa 60 ml 96%iger Alkohol zugesetzt werden, jedoch scheidet sich diese Trübung beim Stehen nicht ab; auch Zentrifugieren liefert nur wenige blaue Öltröpfchen, die sich im Chromatogramm (Umsetzung mit Na_2S) als Polyphosphat, das reich an Oligophosphaten ist, erweisen.

Eine gute Flockung erhält man aus der alkoholischen Lösung nur unter Zusatz von Fremdelektrolyten, wie Ammonium- oder Natrium-Acetat. Dabei müssen auf 10 ml einer 0,02 n CuPP-Lösung (= 0,2 mval Cu) 2 ml 20%ige Ammoniumacetat-Lösung (= 4,4 mval) hinzugegeben werden. Da der so entstehende Niederschlag aber acetathaltig ist, lohne sich hier eine weitere Untersuchung nicht. (Eine Schlußfolgerung der $Cu(OH)_2$-Titration findet sich auf Seite 46)

3. Darstellung und Eigenschaften eines wasserhaltigen Nickel-Polyphosphates (Versuch 17)

Nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode wurde auch mit einer Nickelhydroxydsuspension die Neutralisation der PPS unternommen. Die Maß-Suspension wurde, wie Seite 27 erwähnt, ebenfalls mit 5 Tropfen Glycerin auf 20 ml stabilisiert. Der Verlust, der durch das Anhaften an der Bürettenwandung entsteht, wurde mit (6,84 $\pm$ 2,70)% ermittelt (Seite 30). So ergibt sich der übliche

Neutralisationsverlauf, der bei 4,00 mval vorgelegter PPS (100 ml) einen Trübungspunkt bei pH = 2,79 durch Zusatz von 4,32 mval $Ni(OH)_2$ = 100,6 ± 2,8 val-% (ohne Fehlerrechnung : 108 val-%) und den Potentialsprung von pH = 4,41 - 5,45 durch Zusatz von 4,60 mval $Ni(OH)_2$ = 106,9 ± 3,1 val-% (ohne Fehlerrechnung : 115,0 val-%) aufweist.

Wie bei der Titration mit Äthylendiamin und Bariumhydroxyd bildet sich schon beim Zufügen des ersten Tropfens der Nickelhydroxyd-Suspension zur PPS eine Trübung, die wieder verschwindet. Allerdings geht diese Wiederauflösung nur sehr langsam vor sich. Ebenso sind auch sehr lange Wartezeiten zur pH-Einstellung notwendig. (Die Potentialeinstellung am Schluß dauert eine halbe Stunde.)

Ab 40 ml (= 103,1 ± 2,7 val-%) Zusatz ist eine deutliche Niederschlagsbildung festzustellen; in der überstehenden Lösung bleibt aber eine Helle, sehr fein verteilte Emulsion bestehen. Letztere ist auch mit Aceton nicht koagulierbar, so daß nach Hinzufügen von etwa 40 ml Aceton und 20 Stunden Stehen im Kühlschrank die Lösung ein unverändertes Bild bietet. Der erwähnte Niederschlag ist hellgrün und hat nach Absaugen eine "gummiähnliche" Beschaffenheit, wird aber beim 3maligen Behandeln mit je 10 ml Aceton fein pulverig.

Die helle, emulsionsartige Trübung geht quantitativ durch die Fritte (G 3) und setzt sich beim Zentrifugieren als geringe Menge eines hellgrünen Öles ab; dabei wird die Mutterlauge klar. Auch dieses Öl wird, mit Aceton behandelt, pulverig, ist aber dunkler grün als das erstgenannte Salz. Nach Trocknen beider Substanzen im Vakuum (ohne Trockenmittel), werden folgende Ausbeuten ermittelt :

1. Substanz 126,6 mg
2. " 90,0 mg.

Der Wassergehalt wird durch 20stündiges Erhitzen bei 480° festgestellt und ergibt für die 1. Substanz 26,5% Wasser und für die 2. Substanz 30,8% Wasser. Somit kann die Ausbeute an wasserfreiem Salz mit rund 36% der Theorie angegeben werden (bezogen auf den PO_3-Gehalt eines neutralen Salzes).

Wie aber schon aus der Verschiedenheit der Ausfällungsbedingungen hervorgeht und auch der bei der Titration über die Fehlergrenze hinausgehende Hydroxydzusatz zeigt, kann kein einheitliches, neutrales wasserhaltiges Nickelpolyphosphat vorliegen. Sicher ist jedoch, daß die PP-Kette unverletzt ist, wie der einzige, nichtwandernde Fleck im Chromatogramm angibt.

Die Analyse des ersten Salzes, das sich bereits in der Kälte rasch in 4 n Schwefelsäure löst, weist auf ein basisches wasserhaltiges Nickelpolyphosphat hin.

Es wird gefunden: Ni = 22,5%; PO_3 = 46,8%; H_2O = 26,5%. Das sind zusammen 95,8%. - Nimmt man den Rest auf 100% für Hydroxyl an, so ergibt sich das Atomverhältnis

$$Ni : PO_3 : H_2O : OH = 1 : 1,54 : 3,84 : 0,68.$$

Statt dieses Atom-Verhältnisses bietet das Wertigkeits-Verhältnis eine Vergleichsmöglichkeit zum Titrationsüberschuß (obere Fehlergrenze):

Analyse $Ni : PO_3 = 2 : 1,54 = 1,30$ val Ni/PO_3.
Titration $Ni : PO_3 = 4,4 : 4,0 = 1,10$ " "

Es ergibt also sowohl die Analyse als auch die Titration einen höheren Nickelgehalt, als der stöchiometrischen Menge eines neutralen NiPP entsprechen würde.

Auch die Schwarzfärbung beim Erhitzen (480°), die auf gebildetes Nickeloxyd deutet, läßt den Schluß zu, daß ein basisches wasserhaltiges Nickelpolyphosphat der ungefähren Zusammensetzung $[Ni_2(OH)](PO_3)_3 \cdot 8\,H_2O$ vorliegt. Dabei ist anzunehmen, daß es sich um ein Gemisch von basischen Salzen handelt. Zu erwähnen ist, daß beide Nickelsalze röntgenamorph sind.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser potentiometrischen Titrationen der PPS findet sich im Anschluß an die noch zu besprechende Titration der PPS mit Kobalt (II) hexamminhydroxyd, Seite 46.

c) Umsetzung mit komplexen anorganischen Basen

Nachdem im vorhergehenden Teil zwar die Bildung von Polyphosphaten durch Neutralisation der wässrigen PPS mit Kupfer- und Nickelhydroxyd nachgewiesen worden, dagegen sowohl die Isolierung als auch die Röntgenuntersuchung neutraler Salze nicht gelungen war, werden in diesem Abschnitt Versuche mit den besser kristallisierenden Ammoniakkomplexen des Cu, Ni und des Co (III) beschrieben.

1. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Kupfertetramminpolyphosphates.

Versuch 18. Löst man frisch gefälltes, gewaschenes Kupferhydroxyd im Überschuß von konzentriertem Ammoniak und setzt die dem Kupfer äquivalente Menge einer wässrigen PPS-Lösung hinzu, so wird nach Zugabe von etwa $^2/_3$ dieser Menge die tiefblau gefärbte Lösung getrübt. Nach Zugabe des letzten Drittels scheiden sich aus dieser Lösung an der Gefäßwandung rasch Tröpfchen ab. Überschichtet man nun mit Aceton 1 cm hoch und dann mit einer Mischung aus Aceton und Äther (1+1), etwa 20 ml auf 100 ml Lösung, so bildet sich bereits nach einer halben Stunde am Boden ein zäher Belag. Über Nacht im Kühlschrank belassen, vermehrt sich dieser Belag zu einer größeren Menge tiefblauen Öles. Die Wandung des Becherglases ist mit einer tiefblauen Haut überzogen. Ein längeres Stehen führt aber hier nicht zu besser ausgebildeten Kristallen, sondern nur zur Spaltung der PP-Kette. (Das gleiche tiefblaue Öl wird auch erhalten, wenn man die durch Titration erhaltene CuPP-Lösung aus Versuch 16 mit konz. Ammoniak und Aceton versetzt.)

Dekantiert man nun die Mutterlauge ab und behandelt Öl und Haut mit Aceton, so erstarrt das Öl und die Haut wird zu einem Film, der sich von der Wandung ablöst. Das nun festgewordene Produkt läßt sich gut absaugen und wird nach dreimaligem Waschen mit Aceton gut pulverig. Da das so erhaltene, azurblaue Pulver immer noch

nach Ammoniak riecht, der vermutlich aus dem Komplex stammt, wird das Pulver nur im Luftstrom kurze Zeit getrocknet. Die Ausbeute an diesem Pulver liegt, auf den Cu-Gehalt bezogen, bei 43,7% der Theorie. Das Salz löst sich im Wasser gut; die Lösung hat einen pH-Wert = 9; das Chromatogramm zeigt einheitliches Polyphosphat. Die Analyse dieses Salzes bringt folgende Werte:

Cu	17,68%
PO_3	44,38%
NH_3	19,24%
H_2O	16,78%
	98,08%

Es ergibt sich das Verhältnis:

$$Cu : PO_3 : NH_3 : H_2O = 1 : 2,02 : 4,06 : 3,35,$$

das auf die Formel

$$[Cu(NH_3)_4](PO_3)_2 \cdot 3,5\ H_2O \qquad \text{weist.}$$

Die Ermittlung des Wassergehaltes erfolgt hier durch Bestimmung des Glühverlustes bei 540° (15 Stunden). Er beträgt 36,02%. Setzt man davon den für NH_3 erhaltenen Wert (19,24%) ab, so ergibt sich 16,78% für Wasser. Auf diesen "Glühverlust" wird weiter unten nochmal Bezug genommen.

Das so identifizierte wasserhaltige Kupfertetramminpolyphosphat zeigt im Pulverdiagramm, das in Diagramm 11 (CuKα) wiedergegeben wird, tatsächlich zahlreiche ziemlich scharfe Interferenzen. Die Struktur bleibt dem $WCuA_4PP$ auch erhalten, wenn man das Salz entwässert (Diagr. 12), im Gegensatz zum WKPP und WAPP (9, 10, 11).

Auch bei diesem Cu-Salz wird ein stufenförmiger Entwässerungsverlauf über verschiedenen Trockenmitteln gefunden, wie der nachfolgende Abbau (Tabelle 9) angibt:

Tab. 9: Abbau des $WCuA_4PP$ über $CaCl_2$ bzw. P_2O_5 bei Raumtemperatur.

	Zeit (Tage)	Druck (Torr)	noch enthaltenes Wasser (mol H_2O/PO_3)	(mol $H_2O/1WCuA_4PP$)
$CaCl_2$:	0	etwa	1,67	3,35
	1	720	0,79	1,58
	3	"	0,68	1,36
	7	"	0,64	1,28
	9	"	0,64	1,28
	13	"	0,59	1,18
	15	"	0,66	1,32
P_2O_5:	1	etwa	0,63	1,26
	13	720	0,52	1,04
	18	"	0,52	1,04
	3	11	0,50	1,00
	6	"	0,47	0,94

Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, daß das durch Trocknen an der Luft gebildete Hydrat mit 1,67 H_2O/PO_3 über $CaCl_2$ (720 Torr) 1,01 mol H_2O verliert. Über P_2O_5 wird dieser Wassergehalt noch weiter reduziert, und zwar bei gewöhnlichem Druck bis zu einem Hydrat mit etwa 0,5 H_2O/PO_3, das auch im Vakuum beständig ist. Allerdings wird bei 11 Torr der Ammoniakkomplex etwas angegriffen, wie die Fortsetzung des Abbaus (Tabelle 9 unten) und die Analyse dieses abgebauten Salzes zeigt:

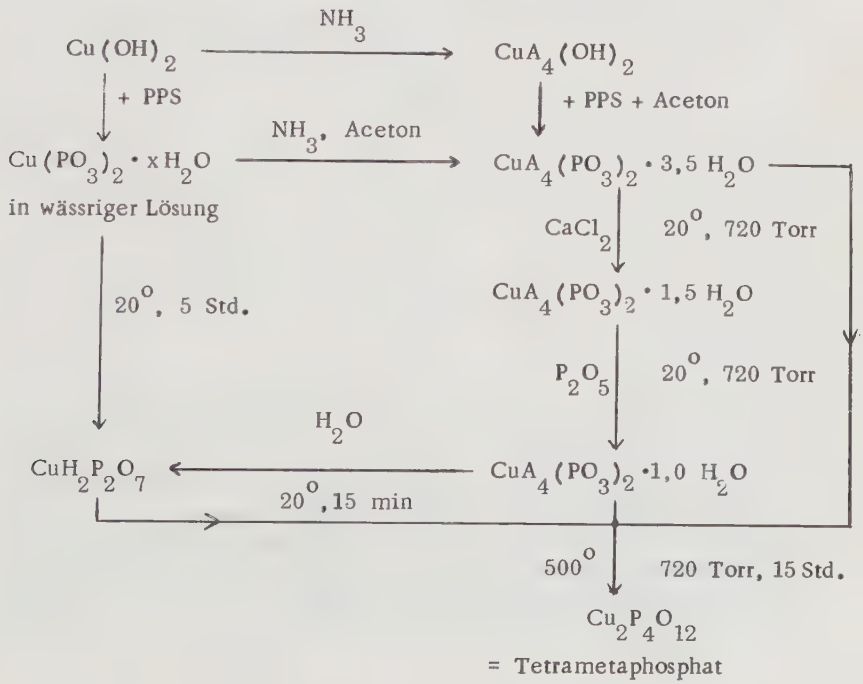
Cu	20,72%
PO_3	51,77%
NH_3	20,73%
H_2O (Rest)	6,78%
	100,00%

Es ergibt sich das Verhältnis:

$$Cu : PO_3 : NH_3 : H_2O = 1 : 2{,}01 : 3{,}73 : 1{,}15.$$

Im Pulverdiagramm (Diagr. 12) werden für dieses nun wasserärmere Salz die gleichen Interferenzen wie für das nicht entwässerte $WCuA_4PP$ (Diagr. 11) gefunden; das abgegebene Wasser ist also an der Struktur des $WCuA_4PP$ nicht unmittelbar beteiligt. Das Papierchromatogramm zeigt neben der Hauptmenge an PP auch Diphosphat mit langer "Schwanzbildung". Dies deutet auf eine Zersetzung während des Chromatographierens, d.h. das getrocknete Salz hydrolysiert sehr leicht beim Lösen.

Das $WCuA_4PP$ ist also ein wasserhaltiges Polyphosphat, das analog den Alkali-PP einen höheren, definierten Wassergehalt von 1,75 H_2O/PO_3 aufweist, davon über $CaCl_2$ etwa 1 mol H_2O/PO_3 verliert, über P_2O_5 jedoch im Gegensatz zu den Alkalianalogen (die 0,1 mol enthalten) einen Restwassergehalt von 0,5 H_2O/PO_3 behält. Nachstehende schematische Übersicht gibt den Verlauf der Darstellung, Entwässerung und Zersetzung des $WCuA_4PP$ wieder:



Wie aus dem Schema hervorgeht, wird eine vollkommene Abgabe des Wassers bisher nur bei 15stündigem Erhitzen auf rund 500° erreicht. Dabei entweicht auch Ammoniak völlig, und es hinterbleibt ein sehr heller, teilweise graugrün gesinterter Rückstand. Dessen Analyse liefert folgende Werte: 29,21% Cu, 70,80% PO_3, entsprechend dem Verhältnis Cu : PO_3 = 1 : 1,96. Dieses helle Salz ist aber kein Polyphosphat mehr, sondern wird als Cu-Tetrametaphosphat mit geringen Mengen an Poly- und sehr wenig Mono-Phosphat (kein Diphosphat) chromatographisch identifiziert. Auch die Pulveraufnahme (Diagr. 13) zeigt die entsprechenden Interferenzen, die Thilo und Grunze (18) anführen.

Tabelle 10, gibt eine Übersicht über die Daten des Versuchs 18.

Tab. 10: Ansatz- und Analysendaten der $WCuA_4PP$- und $WNiA_6PP$-Versuche.

Vers. No.	Ansatzdaten $Cu(OH)_2$ mval	NH_3 ml	PPS ml	PPS mval	gesamte Flüssigk. menge ml	Analysendaten $Cu:NH_3:PO_3$	Ausbeute (bezogen auf Cu)
18	11,06	40	57,2	11,06	107	1:4,06:2,02	43,7%
	$Ni(OH)_2$					$Ni:NH_3:PO_3$	(bez. auf Ni)
19	8,77	10	45,3	8,77	95	1:5,56:2,11	23,4%

Zusammenfassung:

Durch Umsetzung einer Lösung von $Cu(OH)_2$ in konz. Ammoniak mit der äquivalenten Menge PPS (oder einer neutralen CuPP-Lösung mit konz. Ammoniak) erhält man neutrales $WCuA_4PP$, das in der Lösung zum Teil gelöst, zum andern sich als tiefblaues Öl abscheidet. Mit Aceton tritt Kristallisation ein. Das Wasser des $WCuA_4PP$ wird über Trockenmitteln stufenweise ohne Änderung der Struktur abgegeben. Beim Erhitzen auf 520° C tritt unter Abgabe von NH_3 und H_2O eine Umwandlung zu Kupfertetrametaphosphat ein.

2. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Nickelhexamminpolyphosphates

Nach analoger Methode wie beim $WCuA_4PP$ (Versuch 18) erhält man auch mit Nickelhexamminhydroxyd als Ausgangssubstanz in wässriger Lösung eine Umsetzung mit PPS (Versuch 19; Ansatz und Analysendaten Tabelle 10, siehe Seite 40). Die blaue Lösung des Nickelhydroxyds in NH_3 wird schon zu Beginn des PPS-Zusatzes schwach trüb. Nach Zugabe der stöchiometrischen Menge von PPS verstärkt sich aber die Trübung nicht, doch ändert sich die Farbe nach blaupurpur. Zugesetztes Aceton führt zu einer dicken Trübung, die sich über Nacht als tiefviolettes, zähes Öl abscheidet. (Überschichten und längeres Stehen führt nicht wie beim Kupfersalz zu einer Kristallisation; eine Hydrolyse geht dagegen wesentlich langsamer vor sich: das Chromatogramm zeigt nach 8tägigem Stehen nur geringe Mengen an Mono- und Diphosphat neben dem Polyphosphat.)Das zähe Öl wird nach Abdekantieren der Mutterlauge und Verrühren mit Aceton gummiartig und klebt äußerst fest an der Becherglaswandung, was zu Ausbeuteverlusten führt.
(Ausbeute : 1,158 g = 0,875 g wasserfrei = 23,4 % der Theorie.)

Die Analyse dieses Gummis ergibt:

Ni	13,56 %
PO_3	38,55 %
NH_3	21,90 %
H_2O	24,48 %
	98,49 %

und daraus das Verhältnis:

$$Ni : PO_3 : NH_3 : H_2O = 1 : 2,1 : 5,6 : 5,9$$

das auf die Formel $Ni(NH_3)_6(PO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ weist.

Das Chromatogramm (Aufschluß mit Na_2S) zeigt reines Polyphosphat Auch hier führt das 15stündige Erhitzen bei 540° zu Nickeltetrametaphosphat, wie das Pulverdiagramm 14 im Vergleich zum Diagramm

von Thilo und Grunze (18) beweist. Der Gewichtsverlust beträgt 46,38 % (= $NH_3 + H_2O$). Wie beim $WCuA_4PP$ läßt sich der Abbau über Trockenmitteln durchführen, der in nachstehender Tabelle 11 aufgeführt ist.

Tab. 11: Abbau des $WNiA_6PP$ über $CaCl_2$ und P_2O_5 bei etwa 720 Torr und Raumtemperatur.

	Zeit (Tage)	noch enthaltenes Wasser (mol H_2O/PO_3)	(mol H_2O/1 $WNiA_6PP$)
$CaCl_2$:	0	2,94	5,88
	1	1,71	3,42
	3	1,49	2,98
	7	1,39	2,78
	9	1,35	2,70
	13	1,21	2,42
	15	1,27	2,54
P_2O_5:	1	1,23	2,46
	13	0,90	1,80
	18	0,88	1,76
	26	0,83	1,66

Aus Tabelle 11 ist zu ersehen, daß das gummiartige, amorphe $WNiA_6PP$, das 6 H_2O enthält, über $CaCl_2$ (720 Torr, 20°) 3,5 Mol H_2O verliert; über P_2O_5 wird dieser Wassergehalt noch weiter reduziert, und zwar bei 720 Torr, 20° um 1 Mol H_2O auf den Restgehalt von rund 1,5 H_2O/1 $WNiA_6PP$. - Im Gegensatz zum $WCuA_4PP$ sind weder das 6-Hydrat noch die Entwässerungsprodukte, die pulverig werden, kristallin.

Zusammenfassung:

Durch Umsetzen einer Lösung von $Ni(OH)_2$ in konz. Ammoniak mit der äquivalenten Menge PPS erhält man eine Lösung von neutralem $WNiA_6PP$, das durch Aceton als Öl ausgeschieden wird und beim Waschen mit Aceton gummiartig erstarrt. Beim Entwässern über Trockenmitteln wird das Salz zwar pulvrig, jedoch ist keine Kristallisation zu erreichen. Erhitzen auf 540° C führt unter Abspaltung von NH_3 und H_2O zu Nickeltetrametaphosphat.

3. Darstellung und Eigenschaften des wasserhaltigen Kobalt (III) hexamminpolyphosphates

Die Darstellung des Ammoniakkomplexes des Kobalts in Analogie zu den vorhergehenden Versuchen mit Kupfer und Nickel stößt hinsichtlich des zweiwertigen Kobalts auf Schwierigkeiten, denn, wie bekannt, wird Kobalt in ammoniakalischer Lösung rasch durch den Luftsauerstoff in den dreiwertigen Zustand übergeführt. Auf das dreiwertige Kobalt ist diese Methode jedoch anwendbar.

Die außerordentliche Beständigkeit des Kobalt (III) hexammin-Ions erlaubt es auch, ohne Ammoniaküberschuß zu arbeiten, sodaß für diesen Versuch wiederum die Methode der potentiometrischen Titration, die bereits eine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des entstehenden Salzes gibt, angewendet werden kann.

Die Darstellung der Lösung des Kobalt (III) hexammin-hydroxydes gelingt am besten nach der Ionenaustauscher-Methode:
2,515 g Kobalt (III) hexamminnitrat = 7,246 mmol Co = 21,74 mval Co^{3+} werden in 140 ml Wasser gelöst und durch eine Säule mit 55 ml = 55 mval Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 in OH-Form gegeben. Man wäscht mit rund 10 ml Wasser nach. In der erhaltenen stark alkalischen Lösung (pH = 10) werden komplexometrisch 0,0400 mmol Co/ml = 0,1201 mval Co/ml gefunden. Dieser Wert stimmt überein mit 0,1200 mval OH/ml, den die Bestimmung mit 0,1 n HCl liefert. Die Lösung enthält also reines $[Co(NH_3)_6](OH)_3$.

Versuch 20:

Setzt man nun zu freier, in Wasser gelöster PPS eine wässerige Lösung von $[Co(NH_3)_6](OH)_3$ hinzu, so beobachtet man schon beim ersten Tropfen eine Trübung, die wieder verschwindet. Mittels der potentiometrischen Titration findet man, daß noch weit vor dem Äquivalenzpunkt, und zwar bei etwa 24% val-Zusatz (pH = 1,61), die Trübung bestehen bleibt; nach 90% Zusatz treten kräftige, orangegelbe Flocken auf, die sich an der Wandung und den Elektroden festsetzen. Beim Potentialsprung (pH = 8,0 - 8,3), der genau den berechneten, äquivalenten Mengen entspricht, klärt sich die Lösung ganz und

der Kobaltpolyphosphatkomplex sitzt in großen, bizarr geformten, festen Brocken orangegelber Färbung zwischen Wandung und Elektrode, sowie auch als feinerer Niederschlag am Boden. Die Kurve in Abb. 6, Seite 48 zeigt diesen Neutralisationsverlauf in der üblichen Form. Tabelle 12 bringt die Ansatzdaten und die Messungen beim Trübungs- und Äquivalenzpunkt.

Tab. 12: Titration der PPS mit Kobalt (III) hexamminhydroxyd.

Vers. No.	Vorgelegte PPS-Menge		Konz. der Hydroxyd-Lösung	Zusatz bis Trübung	pH der Trübung	Zusatz bis Potentialsprung	pH des Potentialsprung
	ml	mval	val/l	mval		mval	
20	100	10,0	0,120	2,40	1,69	10,1	8,0-8,3
		=100 val-%		=24,0 val-%		=101,0 val-%	

Der Niederschlag läßt sich gut absaugen und mit Aceton waschen. Man erhält ein orangegelbes, sprödes Salz, das sich aber als nahezu röntgenamorph erweist; nur eine schwache Linie mit dem Glanzwinkel $\vartheta/2 = 12,8^{\circ}$ (Cr-Kα-Strahlung) kann gemessen werden. Die Ausbeute beträgt 1,318 g (das sind 1,152 g wasserfrei - 87,0% der Theorie). Das Papierchromatogramm (Aufschluß mit Na_2S) zeigt eindeutig hochpolymeres Phosphat. Auf der Analyse ergibt sich:

Co	12,90%	
NH_3	22,80%	
PO_3	51,70%	
H_2O	12,60%	(Rest)
	100,00%	

Das Verhältnis:

$$Co : NH_3 : PO_3 : H_2O = 1 : 6,12 : 2,99 : 3,20$$

weist auf die Formel

$$\left[Co(NH_3)_6\right](PO_3)_3 \cdot 3\,H_2O.$$

Es ist bekannt, daß beim Zerstören des Kobalt (III) komplexes das zentrale Kation sehr leicht in den zweiwertigen Zustand übergeht. Diese Reduktion findet sich auch beim $WCoA_6PP$, wenn es zur Bestimmung des "Glühverlustes" auf steigende Temperaturen erhitzt wird, wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist.

Tab. 13: Erhitzen des $WCoA_6PP$. Einwaage 90,2 mg.

Zeit (Std)	Temp. (°C)	Verlust (mg)	Verlust (%)	Farbe
14	120	12,7	14,1	sehr schwach rosa
3	200	14,6	16,2	rosa
3	300	25,9	28,7	hell violett
3	400	27,8	30,8	violett, gesintert.
17	400	38,5	42,7	" "

Aus diesen Versuchen kann abgeleitet werden, daß nach 14-stündigem Erhitzen auf 120° möglicherweise bereits die gesamte Wassermenge abgegeben ist und die Reduktion zu Kobalt (II) schon einsetzt. Nach langem Erhitzen bei 400° ist alles Kobalt (III) reduziert, und es liegt die Farbe des wasserfreien Kobalt (II) vor. Da der Gewichtsverlust (42,7%) aber höher ist, als die Analyse hinsichtlich der flüchtigen Bestandteile ($H_2O + NH_3$ = 35,4%) angibt, muß auch eine teilweise Reduktion des PO_3^- zu sauerstoffärmeren, vielleicht auch flüchtigen Phosphorverbindungen erfolgt sein, was vorerst noch nicht näher untersucht wurde.

Die reduzierte Kobalt-Phosphatverbindung ist bröckelig, spröde und erweist sich im Papierchromatogramm als Tetrametaphosphat mit Spuren von Poly- und Monophosphat. Auch das Röntgendiagramm zeigt die Struktur des Kobalt (II) - Tetrametaphosphates (Diagramm 15), wie sie Thilo und Grunze (18) angeben.

Wasserhaltiges Kobalt (III) hexamminpolyphosphat, $WCoA_6PP$, läßt sich also leicht durch Neutralisation wässriger PPS mit einer Kobalt (III) hexamminhydroxyd-Lösung darstellen. Der Wassergehalt liegt bei 1 Mol H_2O/PO_3. Der Abbau über $CaCl_2$ und P_2O_5 bei etwa 720 Torr und Raumtemperatur geht folgendermaßen vor sich (Tab. 14).

Tab. 14: Abbau des $WCoA_6PP$ über $CaCl_2$ und P_2O_5 bei etwa 720 Torr und Raumtemperatur.

	Zeit (Tage)	noch enthaltenes Wasser (mol H_2O/PO_3)	(mol H_2O/1$WCoA_6PP$)
$CaCl_2$:	0	1,05	3,15
	2	0,49	1,47
	6	0,41	1,23
	7	0,47	1,41
P_2O_5:	1	0,47	1,41
	12	0,30	0,90
	19	0,30	0,90

Aus Tabelle 14 geht hervor, daß von den 1 Mol H_2O/PO_3 über $CaCl_2$ 0,5 Mol abgegeben werden, während P_2O_5 nur noch weitere 0,17 Mol entfernen kann, sodaß ein Restwassergehalt von rund 0,3 H_2O/PO_3 im Molekül verbleibt. Das so über P_2O_5 getrocknete $WCoA_6PP$ hat dann die Formel

$$\left[Co(NH_3)_6\right](PO_3)_3 \cdot \approx 1\ H_2O.$$

d) Theoretische Betrachtung der Ergebnisse aus der potentiometrischen Titration der PPS mit zweiwertigen Basen

Die Neutralisation der PPS, die bei etwa 0 - 5° im wässrigen Medium aus K-Ks mittels Kationen-Austausches freigelegt wird, läßt sich bei Verwendung von Lösungen und auch Suspensionen zweiwertiger Hydroxyde gut verfolgen und auswerten.

Man findet so bei allen verwendeten Hydroxyden (löslich: enH_2^{2+}, $hexH_2^{2+}$, Ba^{2+}, $Co(NH_3)_6^{3+}$; unlöslich: $Cu(OH)_2$, $Ni(OH)_2$) den Äquivalenzpunkt und ebenso den "Trübungspunkt", der sich während

der Titration durch Auftreten einer bleibenden Trübung der vorher klaren Lösung bemerkbar macht und in der Titrationskurve bestimmt ist durch den pH-Wert und die zugesetzte Menge Hydroxyd.

Da die Wiedergabe aller Titrationskurven - die nahezu die gleiche Gestalt wie die abgebildete Kurve der $[Co(NH_3)_6](OH)_3$-Titration haben - ein zu unübersichtliches Bild ergäbe, werden in Abb. 6, Seite 48 und Tabelle 15 nur diese beiden Punkte, die für jedes Kation charakteristisch sind, angeführt. In Tabelle 15 sind die Kationen in fallender Basenstärke von oben nach unten angegeben; die anorganischen sind von den organischen getrennt.

Tab. 15: Äquivalenz- und Trübungspunkte sämtlicher Hydroxydtitrationen.

Lfd. No.	Kation	Äquivalenzpunkt pH	Äquivalenzpunkt val-% Laugenzusatz	Trübungspunkt pH	Trübungspunkt val-% Laugenzusatz
1	CoA_6^{3+}	8	101,0	1,69	24,0
2	Ba^{2+}	7	98,1	2,12	77,8
3	"	7	101,2	2,09	73,7
4	"	7	100,4	2,16	91,0
5	Ni^{2+}	5,5	106,9±3,1	2,79	100,6±2,8
6	Cu^{2+}	4	101,6±2,1	kein Trübungspunkt	
7	"	4	98,0±2,0	"	"
8	$hexH_2^{2+}$	5,1	98,3	"	"
9	enH_2^{2+}	4,7	96,7	1,7	59,5
10	"	4,3	101,5	1,66	63,4
11	"	4,3	100,2	1,67	67,5

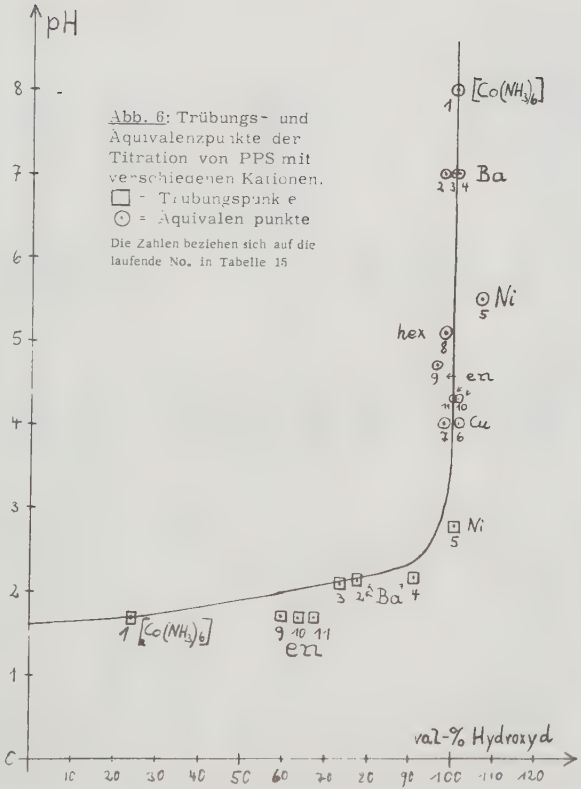


Abb. 6: Trübungs- und Äquivalenzpunkte der Titration von PPS mit verschiedenen Kationen.
□ = Trübungspunkte
⊙ = Äquivalenpunkte
Die Zahlen beziehen sich auf die laufende No. in Tabelle 15

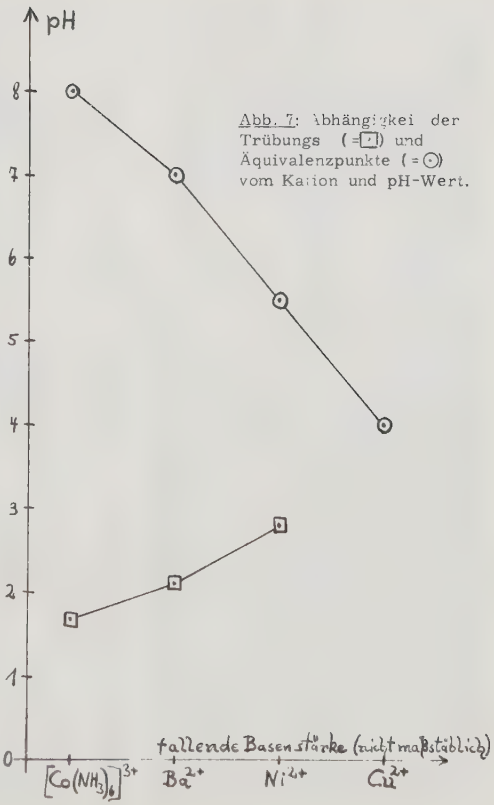


Abb. 7: Abhängigkeit der Trübungs (=□) und Äquivalenzpunkte (=⊙) vom Kation und pH-Wert.

Es zeigen sich zweierlei Zusammenhänge:

1. Die bis zum Trübungspunkt zugesetzte Menge des Kations ist sehr schwankend. Der Trübungspunkt ist also nicht von einer bestimmten Menge des zugesetzten Kations abhängig, sondern nur von der Art des Kations; er tritt dabei immer bei einem für das Kation charakteristischen pH-Wert auf (z.B. Ba^{2+} : pH = 2,1; enH_2^{2+} : pH = 1,7).

2. Ein weiterer Zusammenhang zeigt sich, wenn man die pH-Werte der Trübungs- und Äquivalenzpunkte gegen die Kationenreihe fallender Basenstärke aufträgt, wie es in Abb. 7, Seite 48, geschehen ist. (Die Abstände der Abszisse sind willkürlich angenommen.) Man sieht deutlich, daß mit fallender Basenstärke des Kations sich der Trübungspunkt vom stark sauren ins schwächer saure Gebiet schiebt, die Kurven also gegeneinander laufen. - Aus diesem Verhalten scheint sich folgende Regelmäßigkeit abzuzeichnen:
Bei der Neutralisation von freier PPS im wässrigen Medium mit mehrwertigen Metallkationen tritt eine Trübung unabhängig von der zugesetzten Menge nur bei dem für jedes Kation spezifischen pH auf. Je schwächer basisch das Kation, um so höher liegt der pH-Wert des Trübungspunktes.
Diese Regelmäßigkeit könnte somit auch das Verhalten des Kupfer-Ions erklären, daß von allen untersuchten Kationen am schwächsten basisch ist und keine Trübung mehr ergibt.

3. Für das Verhalten der untersuchten organischen Diamine gilt diese Regelmäßigkeit nicht, denn bei der Darstellung von WenPP und WhexPP fällt auf, daß zwar das kurzkettige WenPP einen Trübungspunkt bei pH = 1,7 hat, dagegen das WhexPP auch noch am Neutralpunkt in völlig klarer Lösung vorliegt (siehe Tabelle 15). Mit steigender Kettenlänge nimmt aber die Basenstärke der niedrigen Diamine (C_2 - C_6) zu (pK_{en} = 5,8; pK_{hex} = 3,2), sodaß hier die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen: nur das schwächer basische enH_2^{2+} hat einen Trübungspunkt. Für dieses eigenartige Verhalten könnte aber die verschiedene Molekularstruktur der betrachteten Diammonium-PP einen Hinweis geben (siehe Seite 17).

III.

UMSETZUNG VON ALKALIPOLYPHOSPHATEN MIT SCHWERMETALL - KATIONENAUSTAUSCHERN

Eine Umsetzung dieser Art war insofern von Interesse, als in ähnlichen Arbeiten von KLEMENT und SCHMID (9) und PFANSTIEL und ILER (27) immer eine Reaktion zu beobachten war, und zwar entweder ein Einbau des Austauscherkations in das ungelöste PP oder die Auflösung des Maddrell'schen oder Kurrol'schen Salzes, wenn diese mit einer Suspension eines Alkali- bzw. Erdalkali-Kationenaustauschers behandelt wurden. Im folgenden werden Versuche mit Kupfer und Blei als Austauscher-Gegenion beschrieben.

1. Zur Darstellung des Kupferpolyphosphates

Rührt man Maddrell'sches Salz drei Stunden lang bei Zimmertemperatur mit einer Suspension von mit Kupfer beladenen Dowex 50 (Versuch 21), so erhält man nach Abtrennen des Austauschers (Korngröße größer als 0,3 mm) mittels eines Siebes, das enger als 0,3 mm ist, eine hellblaue Suspension. Die Trennung dieser Suspension durch Filtration ergibt eine blaue Lösung und ein weißes Salz, das laut Analyse unverändertes Maddrell'sches Salz ist. Die frische blaue Lösung, die einen pH-Wert von 4,5 - 5 zeigt, enthält nach dem Papierchromatogramm neben viel PP auch geringe Mengen an Mono-, Di- und Triphosphat. Ist die Lösung 20 Std. alt, so steigt der Gehalt an den zuletzt genannten Oligophosphaten.

Um aus dieser Reaktion meßbare Ergebnisse zu erhalten, werden die Endprodukte so aufgearbeitet, wie folgendes Schema zeigt

(At=Austauscher) :

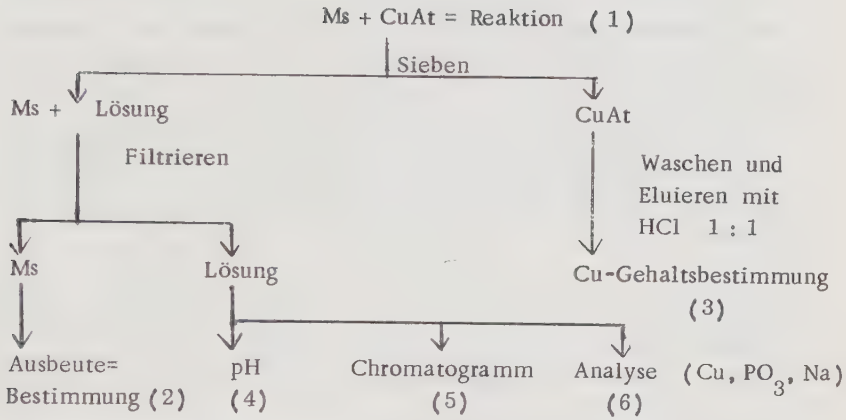


Tabelle 16 enthält die zugehörigen Daten. (Die im Schema in Klammern gesetzten Ziffern beziehen sich auf die Spalten der Tabelle.)

Tab. 16: Daten zur Austauscher-Behandlung der Alkali-PP.

Vers. No.	$NaPO_3$-Menge	(1) Konz.	(2) CuAt	(2) Nichtumgesetztes PP	(3) Cu	(4) pH der Lösung	(5) Phosphatanteile aus Chromatogr.	(6) Gehalt der Lösung mval		
	mval	val/l	mval	mval	mval			Cu	PO_3	Na
21	20	0,267	40,0	12,6	36,0	4,5-5	sehr viel Poly-, mäßig Mono- Di- u. Tri-Phosphat	3,9	7,5	3,1
	KPO_3									K
22	20	0,20	54,0	0,0	40,7	4,0	viel Poly-, mäßig Mono-, wenig Di-phosphat.	13,3	19,3	5,0

Aus dieser Tabelle kann man nun Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen. Dabei läßt sich zeigen, daß dieser nicht als quantitativer Ionenaustausch des Na gegen Cu abläuft, sondern nur teilweise diesen Ersatz bringt und zudem sehr wahrscheinlich unter Hydrolyse die H-Ionen der Lösung mit einbezieht.

Dieses Ergebnis zeigt sich aus folgender Bilanz:
Aus der Analyse der Lösung (Spalte 6 der Tabelle Nr. 16) geht hervor, daß aus dem Cu-Austauscher 3,9 mval Cu in die Lösung gegangen sind, was auch durch die Differenz der Werte aus Spalte 1 und 3 bestätigt wird: 40,0 - 36,0 = 4,0 mval Cu.

Diesen rund 4 mval Cu müßten nun, wenn in der Lösung ein neutrales Polyphosphat der Formel $Cu(PO_3)_2$ vorläge, ebenfalls 4 mval PO_3 gegenüber stehen. Es werden aber in der Analyse 7,5 mval PO_3 gefunden. (Differenz aus Spalte 1 und 2 : 20,0 - 12,6 = 7,4 mval PO_3 bestätigt ebenfalls dieses Analysenergebnis.)

Dem PO_3-Überschuß von 7,4 - 4,0 = 3,4 mval PO_3 müssen nun andere Kationen entsprechen, wobei nur Na^+ und H^+ in Frage kommen. So findet man auch in der analysierten Lösung 3,1 mval Na^+. Na^+ stellt somit den Hauptanteil, während der Rest von 3,4 - 3,1 = o,3 mval von den H^+ bestritten werden dürfte. So ergibt sich folgende Aufstellung:

Kationen		Anionen	
Cu	4,0 mval	PO_3	7,5 val
Na	3,1 "		
H	0,3 "		
	7,4 mval		7,5 val

Da das Papierchromatogramm zeigt, daß neben dem Hauptanteil des pseudo-einbasischen Polyphosphates auch die mehrbasischen Mono-, Di- und Tri-Phosphate enthalten sind, müssen diese in saurer Form vorliegen. Diese Forderung wird auch durch den pH-Wert der Lösung bestätigt: denn bei pH = 4,5 - 5,0 kann Monophosphat praktisch nur als Dihydrogenphosphat vorliegen. Ebenso muß das Diphosphat in der Dihydrogenform ($K_3 = 1,7 \cdot 10^{-6}$) anwesend sein. Wegen der Pseudoeinbasigkeit der PP darf für diese kein H-Gehalt angenommen werden,

dagegen ist es durchaus möglich, daß, wenn die Isolierung des PP aus der Lösung gelänge, dieses als natriumhaltiges Kupferpolyphosphat anfällt. Die Isolierung eines Kupferpolyphosphates ist aber bisher nicht gelungen (siehe auch Seite 33), deshalb kann vorerst nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob die Na-Ionen mit dem PP oder mit den Oligophosphaten korrespondieren. Da aber die Umsatzbilanz einen sehr hohen Na-Gehalt aufweist, andererseits der Anteil der H-enthaltenden Oligophosphate gegen das Polyphosphat gering ist, liegt der Schluß nahe, daß die PP-Kette Cu und Na nebeneinander enthält. Aus diesen Überlegungen läßt sich die Reaktion folgendermaßen schematisch darstellen (nicht stöchiometrisch):

$$CuAt + (NaPO_3)_x + H_2O = NaCuAt + \left[(Cu,Na)PO_3\right]_x + NaH_2PO_4$$
$$+ Na_2H_2P_2O_7 + Na_3H_2P_3O_{10}.$$

Dieser Ausdruck entspricht, wenn man von der hydrolytischen Zersetzung absieht, dem "Ionenaustauscher-Gleichgewicht" der Alkali-PP, das bereits von mehreren Autoren für die Austauschreaktion von Alkali-PP mit Erdalkalichloriden abgeleitet und bestätigt wurde (9, 28).

Wenn man dieses Schema, in dem nur das PP Cu-Ionen enthält, quantitativ auswerten will, so ergibt sich aus der Bilanz, daß für das PP ein Kationenverhältnis von Cu : Na = 2 : 3 (mol) vorliegen muß, d.h., daß im $(NaPO_3)_x$ 4 von 7 Na^+ durch Cu^{2+} ersetzt worden sind. Umgerechnet auf Cu ergibt sich, daß 1 mol Cu von 3,5 mol PO_3 gebunden wird.

Diese "Cu-Bindefähigkeit" von 3,5 mol PO_3/Cu liegt sehr gut in der Größenordnung, in der sich die Werte der Ca-Bindefähigkeit der löslichen Alkali-PP befinden (2,4 - 3,4 mol PO_3/Ca), wie die Tabelle No. 21, Seite 73 zeigt.

Versuch 22: Rührt man statt des Ms das K-Ks mit einer Suspension von beladenem Kupferaustauscher, so geht das K-Ks vollkommen in Lösung, wobei die anfangs neutrale Lösung den pH von 4,5 annimmt. In Tabelle No. 16, Seite 51, findet man die Ansatz- und Analysendaten dieses Versuchs, für dessen Durchführung das in Versuch 21 Ge-

sagte gilt. Aus der Bilanz ergibt sich, daß der Anteil saurer Oligophosphate höher sein muß, denn den 19,3 mol PO_3 stehen 13,3 mol Cu + 5,0 mol K = 18,3 mol gegenüber, deren Differenz durch 1 mol H ausgeglichen werden muß.

Berücksichtigt man aber, daß statt 7,5 mol - wie im Versuch 21 - hier 19,3 mol PO_3 in Lösung gegangen sind, so läßt sich errechnen, daß nur die Konzentration der sauren Oligophosphate wesentlich höher wurde, jedoch das Verhältnis PO_3 : H = 19,3 : 1 (Versuch 21, PO_3 : H = 25 : 1) nur im geringen Maße eine Zunahme der sauren Salze ergab. Dies mag auch der etwas erniedrigte pH-Wert von 4,0 wiedergeben.

Der Reaktionsverlauf kann auch hier schematisch folgendermaßen erfaßt werden (nicht stöchiometrisch):

$$CuAt + (KPO_3)_x + H_2O = KCuAt + \left[(Cu,K)PO_3\right]_x + KH_2PO_4$$
$$+ K_2H_2P_2O_7,$$

was wiederum das Ionenaustauscher-Gleichgewicht zum Ausdruck bringt. Auch ist man hier berechtigt - da das Chromatogramm als Hauptanteil das Polyphosphat anzeigt - entsprechend dem Analysenergebnis von

Cu	13,3 mval	PO_3	19,3 mval
K	5,0 "		
H	1,0 "		
	19,3 mval Kationen		19,3 mval Anionen

im Polyphosphat ein Verhältnis von PO_3 : Cu = 19,3 : 6,6 = 2,9 : 1 (mol) anzunehmen.

Diese "Cu-Bindefähigkeit" von 2,9 mol PO_3/Cu entspricht ziemlich genau den in Tabelle 21, Seite 73 wiedergegebenen Werten für die Ca-Bindefähigkeit der löslichen Alkali-PP.

2. Zur Darstellung des Bleipolyphosphates

Versuch 23. Führt man den vorstehenden Versuch 21 auch mit einem Pb-beladenen Austauscher (Dowex 50) aus (1,02 g Ms = 10,0 mval PO_3 + 30 ml Pb-Dowex 50 = 63,6 mval Pb in 50 ml H_2O bei Raumtemperatur 3 Std. rühren), so findet man das Ms quantitativ wieder (1,04 g etwas wasserhaltig). Die Lösung enthält kein Phosphat und nur Spuren von Pb. Das Pb wurde also vom Austauscher in der neutralen Lösung nicht abgegeben.

Ebenso tritt auch mit K-Ks (1,18 g K-Ks = 10 mval PO_3 + 31 ml Pb-Dowex 50 = 65,6 mval Pb + 50 ml H_2O, rühren wie oben), keinerlei Reaktion ein. Die Lösung enthält kein Phosphat und nur Spuren von Pb. Es ist also nicht möglich, Blei über das Ionenaustauscher-Gleichgewicht von Dowex 50 in das PP-Molekül einzubauen.

IV.

UNTERSUCHUNGEN AM WASSERHALTIGEN AMMONIUMPOLYPHOSPHAT

1. Vergleich des WAPP mit dem durch Umlagerung von Monoamidophosphorsäure erhaltenen Ammoniumpolyphosphat nach Goehring und Sambeth.

Ein wasserhaltiges Ammoniumpolyphosphat (WAPP) läßt sich aus freier PPS durch Fällung mit Aceton im ammoniakalischen Medium sehr rein herstellen. (10,11). WAPP zeigt ein Pulverdiagramm (Diagr. 6), ähnlich dem des WKPP (Diagr. 5), ebenso den Wassergehalt von etwa 1,5 mol H_2O/PO_3, der über P_2O_5 auf weniger als 0,1 mol H_2O/PO_3 reduziert wird, wobei die Kristallstruktur in eine dem K-Ks (Diagr. 7) sehr ähnliche (Diagr. 8) übergeht. Diese durch Entwässerung des WAPP entstehende Form wird als Ammonium-Kurrolsalz (A-Ks) bezeichnet.

Ein dem letztgenannten sehr ähnliches Salz haben nun GOEHRING und SAMBETH durch Erhitzen von Monoamidophosphorsäure auf 100 - 110° im Trockenschrank erhalten (29):

$$x\ H_2PO_3NH_2 \xrightarrow{100-110^{\circ}} (NH_4PO_3)_x\ .$$

Dieser Vorgang kann als Umlagerung bezeichnet werden. - Wie weit nun dieses durch Umlagerung auf trockenem Wege erhaltene Ammonium-Polyphosphat mit dem früher (10, 11) dargestellten identisch ist, werden die folgenden Darlegungen zeigen.

Versuch 24: Frisch hergestellte, zweimal umkristallisierte Amidophosphorsäure (30) ergibt laut Analyse folgende Zusammensetzung:

NH_4	17,92%
PO_3	79,79%
	97,71%.

Da die Säure auf Abwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere $KClO_4$, geprüft wurde, ist der Rest von 2,29% als Wasser zu deuten; das Mol-Verhältnis im Salz lautet dann folgendermaßen:

$$NH_4 : PO_3 : H_2O = 0,98 : 1 : 0,13,$$

was der Formel

$$H_2PO_3NH_2 \cdot 0,13\ H_2O \qquad \text{entspricht.}$$

Die Umlagerung nach Goehring und Sambeth bei 100 - 110° im Trokkenschrank wird nun mit 1,2 g dieser Säure durchgeführt. Dabei läßt sich diese Umlagerung reproduzieren.

Das Salz ist beim Erhitzen im Wägegläschen zusammengebacken und so spröde, wie sich die trockenen Phosphate allgemein zeigen; ebenso wird es beim längeren Erhitzen auf 200° bei rund 720 Torr grau wie das WAPP. Die Lösung des erhaltenen Salzes reagiert neutral und entwickelt mit Lauge augenblicklich NH_3.

Als neue Beobachtung wird festgestellt, daß während der Umlagerung ein Gewichtsverlust von 13,7 mg = 1,1% auftritt. Dieser ist leicht erklärbar durch ein Entweichen von Wasser, da die Ausgangssäure, wie vorstehend beschrieben 2,29% = 0,13 mol H_2O/PO_3 enthält. Allerdings deuten die abgegebenen 1,1% H_2O nur auf eine teilweise Wasserabgabe hin, was durch die Analyse bestätigt wird (Bestimmung des Wassers durch Gewichtsverlust bei einstündigem Erhitzen auf 200°).

PO_3	80,73%
NH_4	16,78%
H_2O	1,92%
	99,43%

Mol-Verhältnis:

$$PO_3 : NH_4 : H_2O = 1 : 0,91 : 0,105.$$

Demnach kommt dem durch Umlagerung erhaltenen Salz die Formel $NH_4PO_3 \cdot 0,1\ H_2O$ zu.
(Die Feststellung, daß das Salz noch Wasser enthält, ist wichtig, da bei der später folgenden Untersuchung der Ca-Bindefähigkeit der Wassergehalt des Salzes in der Einwaage berücksichtigt werden muß.)

Schematisch lassen sich hier die beschriebenen Reaktionen durch folgendes Bild veranschaulichen:

$$H_2PO_3NH_2 \cdot 0,13\,H_2O \xrightarrow[720\ \text{Torr}]{100^\circ} NH_4PO_3 \cdot 0,10\,H_2O \xrightarrow[720\ \text{Torr}]{200^\circ} NH_4PO_3.$$

(graugesintert)

Dieses so durch Umlagerung erhaltene Ammonium-Polyphosphat wird nun mit dem vom Verfasser hergestellten verglichen und zwar hinsichtlich der Kristallstruktur, des Papierchromatogramms und des Ca-Bindevermögens. Für alle drei Methoden sind von Goehring und Sambeth für ihr Salz bereits Werte angegeben, die allerdings nur zum Teil bestätigt werden können.

So wird im Chromatogramm das Goehring'sche APP richtig mit Mono-, Di- und Trimeta-Phosphat verunreinigt gefunden - das Chromatogramm des A Ks nach Popp zeigt nur ein hochmolekulares, nichtwanderndes Salz; dabei ist es gleichgültig, ob das ursprünglich dargestellte WAPP aus dem sehr reinen K-Ks oder dem durch Trimeta- und Monophosphat schwach verunreinigtem Grahamsalz hergestellt wird.

Auch das Pulverdiagramm des nach Umlagerung erhaltenen Salzes (Diagr. 10) ist identisch mit dem von Goehring und Sambeth angegebenen Diagramm (Diagr. 9). - Mit dem WAPP (150° getempert = A-Ks) ist dieses Bild nahezu identisch.
(Vergleiche Strichdiagramme Diagr. 9, 10 mit Diagr. 8).

Als dritte Reaktion wird auch das Ca-Bindevermögen untersucht. Die Anwendung dieser Methode gelingt nicht ohne weiteres. So einfach die Handhabung erscheint, so schwierig ist es, diese Methode zum Vergleich, bzw. zur Reproduktion von Literaturwerten heranzuziehen. Denn, wie schon Thilo und Rattay (28a) gezeigt haben, sind die Werte sehr von der vorgelegten Lösung und dem Titer abhängig.

Goehring und Sambeth nehmen zwar Bezug auf die Ca-Titrationsmethode von Rudy, Schloesser und Watzel (31), die eine mehr oder weniger verdünnte PP-Lösung vorlegen und bis zur bleibenden Trübung mit $CaCl_2$-Lösungen titrieren; Goehring und Sambeth verwenden dagegen eine sehr verdünnte $CaCl_2$-Lösung (0,001m), die die verdünnteste Lösung von Rudy und Mitarbeitern (10° dH = 0,0018 m) noch um fast

50% unterschreitet. Ebenso ist die vorgelegte, rund 1 mmol NH_4PO_3 in 1000 ml Wasser enthaltende APP-Lösung sehr stark verdünnt (= 1/1000 molar).

Für diese minimalen Konzentrationen wird von Goehring und Sambeth für ihr Salz ein Binde-Verhältnis von Ca : P = 1 : 5,3 angegeben.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reproduktionsversuche sind mißlungen: es tritt keine mit dem Auge noch wahrnehmbare Trübung auf.

Da es nicht bekannt war, ob Goehring und Sambeth ein Photometer verwendeten, das wesentlich empfindlicher reagiert, wurde die Reproduktion ihres Wertes aufgegeben und im Anschluß an Rudy und Mitarbeiter ein reproduzierbares Verfahren ausgearbeitet. Dabei zeigte sich, daß das Grahamsalz nach der neu ausgearbeiteten Titrationsmethode einen Ca-Bindewert ergibt, der dem von Rudy und Mitarbeiter angegebenen nahesteht; somit lassen sich die gefundenen Werte der APP (und auch der weiter unten beschriebenen WKPP-Hydratstufen) gut miteinander vergleichen.

Bei der neuen Methode dienen als Ausgangslösungen:

a) 0,01 m $CaCl_2$-Lösung (= 56° dH), eingestellt mit Permanganatlösung;
b) 0,1 m PO_3-Lösung, eingestellt durch genaue Einwaage dermnachstehenden PP.

Um den beim Zusammenbringen der beiden Lösungen entstehenden "Trübungspunkt" möglichst genau ermitteln zu können, wird immer die $CaCl_2$-Lösung (etwa 20 ml) vorgelegt, sodaß der Endpunkt in dem Augenblick vorliegt, da die Lösung völlig klar wird. Es ist vorteilhaft, Reagenzgläser von rund 2,5 cm Durchmesser und 20 cm Länge als Titriergefäß zu verwenden.

Nach dieser Methode findet sich

	Mol PO_3/Mol Ca pH=6	pH=8
für das Goehring'sche Salz ($NH_4PO_3 \cdot 0,1\ H_2O$):	2,25	3,75
für das WAPP ($NH_4PO_3 \cdot 1,12\ H_2O$):	2,85	2,74
für das WAPP ($NH_4PO_3 \cdot 0,03\ H_2O$) = A-Ks:	2,96	2,84
für das Grahamglas ($NaPO_3$):	2,70	2,10

Die Werte liegen alle sehr nahe beisammen; der von Goehring angegebene Wert in Höhe von 5,3 Mol PO_3/Mol Ca beträgt dagegen das Doppelte und fällt auch gegenüber der Angabe von Rudy und Mitarbeitern, die z.B. für das Grahamsalz 3,0 PO_3/Ca angeben, aus der Reihe.

Es liegt somit die Vermutung nahe, daß Goehring keine molare, sondern eine normale $CaCl_2$-Lösung verwendet hat, wodurch einerseits dieser verdoppelte PO_3/Ca-Wert, andererseits auch die obengenannte Angabe der extremen Verdünnung (50% unter der von Rudy angegebenen Konzentration) erklärt werden können. Dieser Vergleich des APP von Goehring und Sambeth mit dem WAPP nach Popp führt zu folgendem Ergebnis:

Die Salze sind hinsichtlich der Struktur identisch, wenn man das über P_2O_5 entwässerte WAPP, das A-Ks-Struktur aufweist, heranzieht.

Hinsichtlich des Reinheitsgrades und des Ca-Bindevermögens sind die Salze nur ähnlich: Das Goehring'sche Salz ist verunreinigt; es bindet aber in wässriger Lösung mehr, in alkalischer Lösung dagegen weniger Ca-Ionen als das WAPP bzw. A-Ks.

2. Zur Stabilität des WAPP und WKPP

Ein Polyphosphat ist stabil, wenn beim Lagern an Luft bei Raumtemperatur die P-O-P-Kette nicht oder nur wenig zur Hydrolyse neigt. So sind die durch Entwässern aus den Dihydrogenphosphaten hergestellten wasserfreien und wasserunlöslichen PP stabil. Erst in Gegenwart von Säuren, besonders in der Wärme gehen sie in Lösung und hydrolysieren dann rasch, wahrscheinlich von den Kettenenden her über die Stufe der Oligophosphate hinweg bis zum Monophosphat. - Handelt es sich um ein wasserfreies, aber lösliches PP, wie z.B. Graham'sches Salz, so läßt sich über 40° auch im alkalischen bis neutralen Medium eine etwas langsamere Hydrolyse feststellen, die zum Trimeta- und zum Monophosphat führt (32, 33). Da nun die wasserhaltigen Alkali-PP bereits im Molekül 1,5 bzw. 0,5 Mol H_2O/PO_3 enthalten, zudem in

der Mehrzahl leicht wasserlöslich sind und wie das Graham-Salz in Gegenwart von Laugen oder Säuren dazu noch wesentlich rascher hydrolysieren, ist es von Bedeutung, die Stabilität der WPP unter verschiedenen Zustandsbedingungen zu kennen.

WKPP wird unter dem Einfluß des eigenen Kristallwassers bei 0 - 10 Torr, wenn man die Temperatur von 0° auf 100° rasch steigert, hydrolysiert, daneben wird auch etwas Wasser verdampft (11). (Unter 50° oder bei sehr langsamer Temperatursteigerung tritt bei 10 Torr keine Hydrolyse ein, sondern es wird nur Wasser bis auf einen Restgehalt von 0,1 Mol H_2O/PO_3 abgegeben.) Diese Hydrolyse durch das eigene Kristallwasser wird als "Autohydrolyse" bezeichnet. Eine zweite Hydrolysenreaktion, die sowohl bei 5 - 10 Torr als auch bei normalem Druck einsetzt, findet bei 110 - 122° statt, wobei das benötigte Wasser aus dem umgebenden Gasraum (auch im Trockenschrank) genommen wird. In beiden Fällen verläuft die Hydrolyse bis zum Kaliumdihydrogenmonophosphat mit 0,1 H_2O/PO_4 Restwasser. Die Hydrolysenreaktionen bei erhöhter Temperatur wurden entweder im Tensi-Eudiometer nach Hüttig unter vermindertem Druck oder im Trockenschrank (etwa 720 Torr) bei den angegebenen Temperaturen in mehreren Versuchen aufgefunden (11).

Das WAPP verhält sich, was die Hydrolysenreaktion bei 110 - 122° anbelangt, analog. Dagegen findet im Tensi-Eudiometer bei 0 - 10 Torr zwischen 50 und 100° keine "Autohydrolyse" statt. In diesem Temperaturbereich wird nur Wasser sehr rasch abgegeben. Auch im Trockenschrank tritt erst oberhalb 100° eine Wasseraufnahme ein, die der zweiten Hydrolysenreaktion entspricht. Im Anschluß an diesen Befund am WKPP und WAPP bei höherer Temperatur werden nun Stabilitätsuntersuchungen bei Raumtemperatur mitgeteilt. (a.) Lagern an Luft, b.) bei 10 Torr, c.) bei 10 Torr über Trockenmitteln). Zum Vergleich werden auch diesbezügliche Ergebnisse bei den Äthylendiammonium - und Hexamethylendiammonium-Salzen angegeben.

a) Stabilität und Wassergehaltsänderung beim Lagern an Luft (20 - 27°, 710 - 725 Torr, rel. Feuchtigkeit 60 - 90%)

Versuch 25: Die im Wägegläschen eingewogenen Substanzen werden offen an der Luft gelagert und in bestimmten Zeitabständen gewogen, woraus sich die Wassergehaltsänderung bestimmen läßt. Andere Proben davon werden chromatographiert, was den Fortschritt der Hydrolyse angibt. In der nachfolgenden Tabelle 17 werden die Veränderungen der Salze

(I)	$KPO_3 \cdot 1{,}61\ H_2O$	(WKPP)
(II)	KPO_3 bei 400° entwässert	(K-Ks)
(III)	$NH_4PO_3 \cdot 1{,}12\ H_2O$	(WAPP)
(IV)	$C_2H_4(NH_3PO_3)_2 \cdot 4{,}5\ H_2O$	(WenPP)
(V)	$C_6H_{12}(NH_3PO_3)_2 \cdot 5{,}2\ H_2O$	(WhexPP)

gegenübergestellt.

Tab. 17: Stabilitäts- und Wassergehaltsänderung beim Lagern an Luft.

Zeit	Stabilität					Wassergehaltsänderg. (Mol H_2O/PO_3)			
(Tage)	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV
0	PP	PP	PP	PP	PP	1,61	0	1,12	2,6
5	-	-	-	-	-	1,52	0,03	1,13	-
10	-	PP	PP	PP	-	1,28	0,04	1,23	0,0
20	-	-	-	PP	-	1,39	-	-	-
30	PP	-	-	-	-	1,40	-	1,39	-
40	PP	PP	PP	PP	PP	-	-	1,40	-
300	PP, M,D	-	PP, (M)	D,M (PP)	PP	-	-	-	-

M = Monophosphat, D = Diphosphat, PP = Polyphosphat. Wenn in Klammern, so nur schwaches Erscheinen.

Die Gegenüberstellung zeigt, daß bis über 40 Tage bei Raumtemperatur alle diese PP praktisch stabil bleiben, bei längerer Lagerung aber nur das WhexPP sicher und auch noch das WAPP gut standhält.

WKPP und WenPP zersetzen sich unter dem Einfluß des eigenen Kristallwassers. Dabei treten aber niemals Metaphosphate, sondern nur Mono- und Diphosphate auf. Hinsichtlich des Wassergehaltes wird deutlich, daß der Gehalt des WKPP mit der Luftfeuchtigkeit um 1,5 H_2O/PO_3

sehr schwankt, der des WAPP aber laufend zunimmt. Das bei 400 ^{o} total entwässerte WKPP, das aber dabei in K-Ks verwandelt ist, nimmt als solches erwartungsgemäß nur eine geringe Menge H_2O wieder auf (bis 0,04 H_2O/PO_3).

Es ist auffallend, daß gerade die ihrer Zusammensetzung nach relativ ähnlichen WPP wie WhexPP-WenPP und auch WAPP-WKPP sich hinsichtlich der Stabilität nicht analog verhalten. Diese Gegensätzlichkeit beim WhexPP-WenPP spricht aber für den auf Seite 19 dargelegten Unterschied des Molekülaufbaues ("inter-" bzw."intramolekulare" Anordnung des Diamins), wobei für die spannungsfreie, band- oder auch netzartige Struktur des WhexPP sicherlich eine größere Stabilität angenommen werden dürfte.

Daß auch das WAPP beim Lagern im Gegensatz zum WKPP durch das moleküleigene Wasser kaum hydrolysiert wird, deutet auf einen stabilisierenden Effekt des Ammoniumions; dieses hat die Möglichkeit, über seine H-Atome stärkere zwischenmolekulare Bindungen auszubilden, was zu einer Vernetzung und damit zu einer Stabilisierung der PP-Kette führen könnte.

Der zuletzt geäußerte Gedanke findet in der Arbeit von Weiß und Michel (23) eine Analogie: Polyphosphate linearer, primärer und sekundärer Mono- u. Di-Amine können in organischen Lösungsmitteln nicht quellen; der Molekülverband ist also sehr stabil. Werden aber alle am Stickstoff befindlichen H-Atome der Amine gegen CH_3-Gruppen ausgetauscht, so tritt Quellung, mitunter sogar Lösung ein.

Auch Weiß und Michel deuten diese auffallende Stabilität des Gesamtmolekülverbandes beim Vorliegen von RNH_3^+- bzw. $R_2NH_2^+$-Gruppierungen am PP-Molekül durch eine über diese H-Atome erfolgende Brückenbindung an benachbarte PP-Moleküle.

b) Stabilität und Wassergehaltsänderung bei 10 Torr und Raumtemperatur.
Die nachfolgende Untersuchung am WKPP und WAPP soll darüber Aufschluß geben, welcher Anteil des Wassers bei Raumtemperatur durch eine kontinuierliche Vakuumbehandlung bei 10 - 11 Torr entfernt werden kann. Gerade bei der Darstellung dieser WKPP, die nach dem Waschen

mit Aceton einen Wassergehalt von 1,5 H_2O/PO_3 aufweisen, war aufgefallen, daß bereits bei einer sehr kurzzeitigen und schwachen Vakuumbehandlung der Wassergehalt sehr rasch, beim WKPP auf 1,4 H_2O/PO_3, beim WAPP sogar noch weiter reduziert werden kann (11).

Versuch 26: Eine genau eingewogene Menge von $KPO_3 \cdot 1{,}61\ H_2O$ bzw. $NH_4PO_3 \cdot 1{,}12\ H_2O$ wird bei Raumtemperatur (20 - 22°) bei 10 - 11 Torr aufbewahrt; in bestimmten Zeitabständen wird der Gewichtsverlust bestimmt (siehe Tabelle 18).

Tab. 18: Wasserabbau des WAPP (Einwaage 620,3 mg) bzw. des WKPP (Einwaage 537,5 mg) im Vakuum ohne Trockenmittel.

Zeit	WAPP		WKPP	
	Abbau Temperatur °C	noch vorhandenes Wasser Mol H_2O/PO_3	Abbau-Temperatur °C	noch vorhandenes Wasser Mol H_2O/PO_3
Std.				
0	22	1,12	22	1,61
1,5	22	-	22	0,88
8	22	0,97	22	0,73
15	22	0,92	21	0,70
17	24	0,87	-	-
23	24	0,77	22	0,68
26	22	0,71	22	0,67
29	22	0,67	20	0,70
30	22	0.67	20	0,67

Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, führt also die Wasserabgabe bei 10 - 11 Torr und etwa 22° C sowohl beim WKPP als auch beim WAPP bis zu einem Grenzwert von 0,67 Mol H_2O/PO_3. Die Struktur bleibt hierbei unverändert die des WKPP bzw. WAPP. - Das Papierchromatogramm zeigt reines PP. Struktur und Stabilität des WKPP und WAPP sind also vom Wassergehalt über 0,6 Mol H_2O/PO_3 unabhängig.

c) Stabilität, Wassergehaltsänderung und Kristallstrukturänderung des WAPP beim Abbau über $CaCl_2$ und P_2O_5 bei 10 Torr und Raumtemperatur.

Diese Art des Wasserentzuges, die beim WKPP bereits früher durchgeführt wurde (11) und über $CaCl_2$ einen Abbau bis auf einen Rest von 0,5 Mol H_2O/PO_3, über P_2O_5 bis auf einen Rest von 0,1 Mol H_2O/PO_3 ergab, ist auch für das WAPP von Interesse. Mit dieser stufenförmigen Entwässerung des WKPP ist auch eine Änderung der Kristallstruktur, von der anfänglichen WKPP- in die K-Ks-Struktur, verbunden.

Versuch 27: 412,6 mg $NH_4PO_3 \cdot 1,12\ H_2O$ werden bei 10 Torr und Raumtemperatur über $CaCl_2$ bzw. P_2O_5 gestellt. In bestimmten Zeitabständen wird der Gewichtsverlust bestimmt.

Tab. 19: Entwässerung des WAPP über $CaCl_2$ und P_2O_5, Raumtemperatur, 10 Torr

Zeit (Tage)	über $CaCl_2$ noch vorhandenes Wasser Mol H_2O/PO_3	über P_2O_5 noch vorhandenes Wasser Mol H_2O/PO_3	Kristallstruktur
0	1,12	1,12	WAPP
1	0,069	0,048	-
4,5	0,066	0,035	-
5,2	0,060	0,033	-
6,3	0,063	0,026	A-Ks

Der Versuch zeigt, daß bereits über $CaCl_2$ nahezu der gesamte Wassergehalt dem WAPP entzogen werden kann; dadurch unterscheidet sich das WAPP wesentlich vom WKPP. Die Struktur ist nach diesem Abbau analog der WKPP-Entwässerung eine andere, nämlich die des Ammonium-Kurrolsalzes. - Das Chromatogramm des löslichen Salzes zeigt unverändert reines Polyphosphat. Somit ist erwiesen, daß auch beim WAPP eine Strukturumwandlung in das A-Ks in Abhängigkeit

eines bestimmten Wassergehaltes erfolgt. Die Wassermenge, die zur Aufrechterhaltung der WAPP-Struktur unbedingt nötig ist, beträgt nach Versuch 26, Seite 64, mindestens 0,6 Mol H_2O/PO_3; diese Wassermenge dürfte derjenigen, welche die Struktur des WKPP gegenüber dem K-Ks aufrecht erhält (0,5 Mol H_2O/PO_3), entsprechen (11), sodaß eine ähnliche Anordnung im Molekül mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf.

Die schon früher (11) mitgeteilte Ansicht, daß diese 0,5 Mol H_2O/PO_3 im WKPP über Wasserstoffbrücken denjenigen O-Atomen zugeordnet sind, welche die PO_3-Gruppen zur Kette verbinden, könnte damit auch auf das WAPP ausgedehnt werden. Dieses Wasser könnte auch im WAPP den Tetraederwinkel eines PO_3-Gliedes verzerren und damit die WAPP-Struktur (Diagr. 6) bedingen. Das Entfernen des Wassers führt dann zur stabileren Ks-Struktur (Diagr. 8). - Nicht zu erklären ist vorläufig die Tatsache, daß der Entzug dieser 0,5 H_2O/PO_3 aus dem WAPP bereits durch $CaCl_2$ möglich ist, während bei der analogen Entwässerung des WKPP P_2O_5 angewendet werden muß.

3. Zusammenfassung der Ergebnisse über den Wassergehalt aller bisher bekannten WPP.

Die WPP zeichnen sich durch einen verschieden hohen Wassergehalt aus. Im frisch gefällten Zustand, da sie naturgemäß am meisten Wasser enthalten, liegen sie entweder als Öl oder in fester Form vor. Der feste Zustand ist nur in einigen Fällen kristallin.

Die Entwässerung der WPP, die abgesehen von gewissen, sehr verschiedenartigen Hydratabbaustufen, stets zu festen PP führt, führt bei den Alkalisalzen zu einer Änderung der Kristallstruktur. Als Entwässerungsverfahren dienen (in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit angegeben):

1. mehrmaliges Waschen mit Aceton,
2. mehrstündige Vakuumtrocknung (10 Torr) bei Raumtemperatur,
3. Wasserentzug über $CaCl_2$ bei Raumtemperatur,
4. Wasserentzug über P_2O_5 bei Raumtemperatur,

5. mehrstündiges Erhitzen auf höhere Temperatur bei Normaldruck ohne Trockenmittel.

In Tabelle 20 sind alle bisher dargestellten WPP mit ihren Entwässerungsprodukten aufgeführt (mit Ausnahme der Ammonium-Verbindungen von A. Weiß).

Eine Ordnung dieser Vielfalt aus Tabelle 20 ist schwierig und soll von den extremen Erscheinungen her versucht werden. So fällt der sehr hohe Wassergehalt auf, der sich unmittelbar nach der Darstellung des pastenartigen WBaPP in Höhe von etwa 125 H_2O/WBaPP = 125 H_2O/Molekül, das sind 62,5 H_2O/PO_3, ergibt; ebenso zeigen die als Öl anfallenden Verbindungen des enH_2 und Mg^{2+} einen Wassergehalt über 10 H_2O/Molekül bzw. über 5 $H_2O:PO_3$; alle anderen aufgeführten Salze enthalten 1,0 bis 6,0 H_2O/Molekül.

Man sieht deutlich die Schwierigkeit, eine Definition zu finden, die einen klaren Ausdruck des Wassergehaltes geben soll: die Wahl zwischen den angeführten Möglichkeiten H_2O/Molekül oder H_2O/PO_3 muß offen gelassen werden mit der Begründung, daß das Wasser sowohl der PO_3-Kette als auch dem Kation zugeordnet werden kann.

Nahezu eindeutig geht allerdings aus der Existenz des $[Co(NH_3)_6](PO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$ hervor, daß das Wasser nur der PO_3-Kette und zwar 1 H_2O/PO_3 zugeordnet sein dürfte, denn das Kobalt-Ion ist durch das Ammoniak koordinativ abgesättigt. Beim W Cu A_4 PP ist der Wassergehalt so gesehen bereits erhöht. (1,75 H_2O/PO_3) und beim W Ni A_6 PP am höchsten (3,o H_2O/PO_3).

Es scheint, daß mit fallender Stabilität des Ammoniak-Komplexes die Anlagerung von H_2O am Kation und an der PP-Kette zunimmt, also die Bindung des H_2O im WPP-Molekül stabilisiert wird. Diese Regelmäßigkeit ist auch in der Abgabe des Wassers zu finden: das WNi A_6 PP gibt das Wasser im Vergleich zum Kupferanalogen zögernder ab; ebenso findet man beim Nickelsalz den höchsten Restwassergehalt (Restwasser über P_2O_5: Ni : 0,75, Cu : 0,5, Co : 0,3 H_2O/PO_3). (Dieses "Restwasser" wird - wie schon früher (10, 11) mitgeteilt - nur durch Erhitzen auf 400 - 500 °C (bei gewöhnlichem Druck) entfernt. Da der Anteil des Restwassers aber (mit Ausnahme

Tab. 20: Zusammenstellung der bisher bekannten, reinen WPP und deren Wasserabgabe unter verschiedenen Bedingungen. (Wassergehalt in Mol/Moleküleinheit. Bei kristallisierten Typen ist die Struktur, soweit sie bisher bekannt ist, bezeichnet).

Salz			Wirkung der Behandlung mit				
			Aceton	Vakuum (10 Torr)	$CaCl_2$	P_2O_5	Wärme
Formel	Autor	Aussehen bzw. Struktur	Mol Wasser	pro	Moleküleinheit		
$C_6H_{12}(NH_3PO_3)_2 \cdot 4,5H_2O$	Popp	Salz, fbl.	Fäl. und Tr.		uv. kr.	uv. kr.	120° : 0,26
		kr.	4,5	-	0,5	0,26	230° : Zers.
$Ba(PO_3)_2 \cdot 125 H_2O$	"	Paste, fbl.	nur Tr.	Pulver	uv. a.	uv. a.	500° : wasserfrei
		a.	125	7,2 a.	1,5	1,0	kr. BaPP
$[Cu(NH_3)_4](PO_3)_2 \cdot 3,5H_2O$	"	Öl,	erstarrtes		uv. kr.	uv. kr.	540° : H_2O-u. NH_3-
		tiefblau	Öl, 3,5	-	1,32	1,0	frei, kr. Ttm.
$[Ni(NH_3)_6](PO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	"	Öl,	Gummi, kle-		pulvrig	uv. a.	540° : H_2O-u. NH_3-
		tiefviolett	bend, 6	-	a. 2,5	1,5	frei, kr. Ttm.
$[Co(NH_3)_6](PO_3)_3 \cdot 3 H_2O$	"	Salz, orange	nur Tr.		uv. a.	uv. a.	400° : H_2O-u. NH_3-
		a.	3	-	1,5	0,9	frei, kr. Ttm.
$KPO_3 \cdot 1,6 H_2O$	"	Salz, fbl.	Fäl. u. Tr.	kr. WKPP	kr. WKPP	kr. K-Ks	400° : wasserfrei
		kr. WKPP	1,5	0,7	0,5	0,1	kr. K-Ks

Fortsetzung Tabelle 20

Salz			Wirkung der Behandlung mit				
			Aceton	Vakuum (10 Torr)	$CaCl_2$	P_2O_5	Wärme
Formel	Autor	Aussehen bzw. Struktur	Mol Wasser	pro Moleküleinheit			
$NH_4PO_3 \cdot 1,1\text{-}1,5\,H_2O$	Popp	Salz, fbl. kr. WAPP	Fäl. u. Tr. 1,5	kr. WAPP 0,7	kr. A-Ks 0,06	kr. A-Ks 0,03	150° : wasserfrei kr. A-Ks 310° : Zers.
$Mg(PO_3)_2 \cdot 15\,H_2O$	Iler	Öl, opal	Alkohol od. Luft: festes Salz. 4,7	-	-	-	110° : 1,93 H_2O (10 Torr)
$C_2H_4(NH_3PO_3)_2 \cdot 5,2\,H_2O$	Popp	Öl, fbl.	Gummi, fbl. x H_2O	Glas	-	Glas, langes Stehen: kr.	215° : Zers.

Abkürzungen: a. = amorph, Fäl. = Fällung, fbl. = farblos, kr. = kristallisiert, Tr. = Trocknung, uv. = unverändert, Zers. = Zersetzung.

des A-Ks) mindestens 0,1 H_2O/PO_3 beträgt, kann es sich nicht um Endgruppen der PP-Ketten handeln. Denn 1 PP-Kettenmolekül besitzt auf seine etwa 50 - 100 PO_3-Gruppen nur 1 Molekül H_2O, während der Gehalt von 0,1 H_2O/PO_3 bereits auf 10 PO_3-Gruppen 1 Molekül H_2O zuteilt. Über die Bedeutung des Restwassers kann noch nichts ausgesagt werden.)

Der Aggregatzustand der WPP ändert sich beim Entwässern immer von ölig nach fest, sofern das WPP nicht schon von Anfang an im festen Zustande vorliegt, der dann auch beibehalten wird. Die Struktur der WPP bleibt während der Entwässerung bei Raumtemperatur meist unverändert und zwar bei amorphen WPP immer amorph, bei kristallinen immer gleich kristallin, mit Ausnahme des WKPP und WAPP, die in den Kurroltyp übergehen (10), wenn mehr als 0,5 H_2O/PO_3 entzogen werden. Beim WKPP ist diese Abbaustufe genau über $CaCl_2$ zu definieren, während beim WAPP, durch die vorliegende Arbeit nachgewiesen (Versuch 27), über $CaCl_2$ bereits die Entwässerung bis 0,06 H_2O/PO_3 führt und damit der A-Ks-Typ erhalten wird.

Die Entwässerung bei höherer Temperatur ergibt immer wasserfreie kristalline Salze. Sie führt bei Ni, Cu, Co zu Tetrameta- und beim Ba zu Barium-Polyphosphat, was mit der von Thilo und Grunze (18) aufgestellten Regel über die Bildung kondensierter Phosphate in Abhängigkeit vom Ionenradius genau übereinstimmt. Beim WKPP und WAPP findet sich dabei auch wieder der Strukturübergang in den Ks-Typ.

Die organischen Di-Ammonium-PP verlieren bei 120° bereits fast alles Wasser und werden bei höheren Temperaturen zersetzt.

V.

DIE CALCIUM - BINDEFÄHIGKEIT DER WASSERHALTIGEN ALKALIPOLYPHOSPHATE

Diese Untersuchungsreihe dient dem Zweck, die bisher aufgefundenen wasserhaltigen Alkalipolyphosphate hinsichtlich ihrer Ca-Bindefähigkeit zu vergleichen. Soweit sie löslich sind, kommen hierfür die verschiedenen Hydrate des WKPP und WAPP in Betracht. Zum weiteren Vergleich werden das Graham-Salz und das Goehring'sche Ammonium-Polyphosphat herangezogen. Die Titration wird nach der modifizierten Methode von Rudy und Mitarbeitern (31), die auf Seite 59 ausführlich beschrieben wurde, bei verschiedener Wasserstoff-Ionen-Konzentration ausgeführt. Es werden von jedem Salz die Ca-Bindewerte beim pH der wässerigen Lösung, sowie nach Zusatz von 1 - 2 Tropfen 1 n Lauge (KOH bzw. NaOH bzw. NH_4OH) oder Säure (n/10 HCl) angegeben (siehe Tab. 21). Da sich während der Titration der pH-Wert ändert, wird zu Beginn der Titration der "Anf.-pH", zum Titrationsende der "End-pH" registriert. Die Bindefähigkeit der Salze wird üblicherweise in Atomen P angegeben, die nötig sind, um 1 Atom Ca zu binden; je größer also dieser Wert ist, um so schlechter bindet das Salz.

Die 0,01 m $CaCl_2$-Maß-Lösung entspricht 50° dH und hat einen pH-Wert von 6. Aus Tabelle 21 ergibt sich hinsichtlich der Titration im s a u r e n Medium, daß sich die Werte beim WKPP praktisch nicht, beim WAPP nur geringfügig von der in wässriger Lösung unterscheiden und sich daher eine weitere Diskussion der Titration im sauren Medium erübrigt.

Dagegen zeigt ein Vergleich der in wässriger Lösung und im alkalischen Medium (pH : 8,5) erhaltenen Werte ein interessantes Ergebnis, wenn man den Vergleich mittels eines statistischen Bildes (s. Abb. 8) vornimmt. In diesem Diagramm ist der P/Ca-Wert die Ordinate, auf der Abszisse ist die laufende Nummer angegeben.

Es ergibt sich, daß die Ca-Bindefähigkeit aller WPP unabhängig vom Wassergehalt sowie im alkalischen Gebiet annähernd die gleiche ist; in wässriger Lösung ist die etwas schlechtere Bindefähigkeit der WKPP auffallend. - Grahamsches Salz bindet in wässriger Lösung sogar etwas besser als WAPP und WKPP, was sich im alkalischen noch verstärkt. - Das Goehring'sche APP (No. 9) bindet in wässriger Lösung noch besser als das Graham-Salz, erfährt aber im alkalischen Medium eigenartigerweise eine starke Verschlechterung und unterscheidet sich so von allen anderen Salzen wesentlich. - Getempertes Goehring'sches Salz und getempertes WAPP zeigen beide starke Verschlechterung.

Zusammengefaßt ergibt sich folgende Reihe, an deren Anfang das am besten bindende PP steht (in Klammern ist der Entwässerungsgrad durch das jeweilige Trockenmittel vermerkt):

1. Ca-Bindung im neutralen Medium:
APP, Goehring $\gg$ Graham $>$ WAPP $>$ WAPP ($CaCl_2$) = WAPP (P_2O_5) $>$ WKPP (P_2O_5) $>$ WKPP ($CaCl_2$) $>$ WKPP $\gg$ WAPP (200°) $>$ APP, Goehring (200°).

2. Ca-Bindung im alkalischen Medium:
Graham = WAPP = WAPP ($CaCl_2$) = WAPP (P_2O_5) = WKPP $>$ WKPP ($CaCl_2$) = WKPP (P_2O_5) $\gg$ APP, Goehring $\gg$ WAPP (200°) $\gg$ APP, Goehring (200°).

Der pH-Wert der Lösung verringert sich bei der Titration sowohl im wässrigen als auch im alkalischen Medium fast immer, was von Rudy und Mitarbeitern (31) schon beobachtet wurde. Aus Tab. 21 geht jedoch hervor, daß diese pH-Änderung (ΔpH) nicht gleichmäßig erfolgt, sondern zwischen 0 und 1,5 schwankt, manchmal sogar als Zunahme auftritt. Sie ist unabhängig von der Art des Kations. Ein Einfluß der Kristallstruktur scheint sich jedoch im wässrigen Medium abzuzeichnen, z.B.:

Struktur	Δ pH
WKPP	-0,5
K-Ks	$\pm$0,0
WAPP	-0,5
A-Ks	+0,2

Tab. 21: Ca-Bindewerte der löslichen PP

Lfd. No.	Salz	Strukt.	Calcium-Bindewerte wässrig Anf-pH	End-pH	P/Ca	alkalisch Anf-pH	End-pH	P/Ca	sauer Anf-pH	End-pH	P/Ca
1	$NaPO_3$ (Graham)	Glas	6,5	5,5	2,7	8,5	7,0	2,1	-	-	-
2	$KPO_3 \cdot 1,61 H_2O$	WKPP	6,5	6,0	3,4	8,5	7,0	2,87	4,5	5,0	3,44
3	$KPO_3 \cdot 0,59 H_2O$	WKPP	6,5	6,0	3,2	8,0	6,5	2,94	-	-	-
4	$KPO_3 \cdot 0,17 H_2O$	Kurrol	6,0	6,0	3,1	8,0	6,5	2,99	4,5	5,0	3,16
5	$NH_4PO_3 \cdot 1,14$	WAPP	6,0	5,5	2,8	8,5	8,0	2,7	4,5	4,5	2,9
6	$NH_4PO_3 \cdot 1,12$	WAPP	6,0	5,5	2,85	8,0	7,0	2,78	4,0	4,0	3,0
7	$NH_4PO_3 \cdot 0,06$ ($CaCl_2$-trocken)	Kurrol	6,0	5,5	2,92	9,0	8,0	2,78	-	-	-
8	$NH_4PO_3 \cdot 0,03$ (P_2O_5-trocken)	Kurrol	5,8	6,0	2,96	8,5	7,5	2,84	-	-	-
9	$NH_4PO_3 \cdot 0,1$ (Goehring)	Kurrol	6,0	5,5	2,25	8,0	6,0	3,75	-	-	--
					+NaOH	9,0	7,5	3,20			
10	NH_4PO_3 (Goehring 200° getempert)	?	3,0	3,5	5,64	7,0	6,5	5,66	-	-	-
11	NH_4PO_3 (WAPP, 200° getempert)	?	3,5	3,5	4,42	7,0	8,0	Zusammenballung			-
						6,0	7,0	4,33			

Abb. 8: Zum Vergleich der Ca-Bindefähigkeit der löslichen PP

Dieser Einfluß der Kristallstruktur würde aber, da die Titration in Lösung stattfindet, eine Fortwirkung der Festkörperstruktur noch in der Lösung bedeuten.

Nun wird das PP-Molekül allgemein auf Grund der tetraedrischen Anordnung der O-Atome um das P-Atom kettenförmig beschrieben. Eine solche Kette, gestreckt, spiralig oder verknäuelt, vermutet man auch in der wässrigen Lösung. Es fällt allerdings nicht leicht, auf Grund dieser Vorstellung, die nur ein einzelnes Kettenmolekül in Betracht zieht, die eigenartigen Reaktionen der PP in wässriger Lösung zu deuten. Eine andere Möglichkeit, die diese Reaktionen durch Zusammenwirken mehrerer Ketten veranschaulichen könnte und zugleich eine "Fortwirkung" der Festkörperstruktur mit einschließt, soll im Folgenden kurz dargelegt werden:

Wie schon früher (Seite 21) erwähnt, haben Weiß und Michel (23) an verschiedenen PP-Kristallen erkannt, daß die PP-Ketten in den betrachteten Kristallen parallel zueinander in Schichten angeordnet sind, wobei durch innerkristalline Quellung die schwächere Ausbildung der Gitter-Kräfte senkrecht zu diesen Schichten nachgewiesen wurde.

Eine Fortwirkung der Festkörperstruktur beim Auflösen der PP-Kristalle könnte nun darin gesehen werden, daß sich der PP-Kristall in wässriger Lösung nicht sofort nach zwei Raumrichtungen hin in einzelne "eindimensionale" Fadenmoleküle trennt, die sich dann verknäueln: vielmehr wird der Kristall zuerst nur in einer Raumrichtung gespalten und bildet so ausgedehnte Schichten oder Bänder, die in wässriger Lösung einige Zeit beständig sein müßten.

Die Vorstellung einer solchen makromolekülartigen Schicht, könnte auch den Mechanismus der Ca-Bindungsreaktion, der als Ionenaustausch eines "löslichen Kationenaustauschers" gedeutet wird (9, 28), zu einem besseren Verständnis führen, da echte Ionenaustauschreaktionen bisher nur an in zwei oder drei Dimensionen sehr weit ausgedehnten Molekülen beobachtet wurden. -

Die eigenartigen Viskositätsverhältnisse beim Freisetzen der PPS aus den Alkalisalzen mittels eines Kationenaustauschers in H-Form (S.5)

könnten ebenso durch die Vorstellung von eng nebeneinander liegenden, schichtartig verbundenen PP-Ketten eine Deutung finden, indem die zuerst auftretende, sehr zähe PPS-Lösung Schichtmoleküle enthält, die mit zunehmendem Ersatz der Alkali-Ionen durch H-Ionen allmählich in Fadenmoleküle aufgespalten werden, was die beobachtete Viskositätsabnahme zu Folge haben könnte. Es würden also dann in saurer Lösung nur einzelne Ketten vorliegen, während in wässriger oder alkalischer Lösung die Schicht den Vorzug hätte.

Diese Anschauung könnte so auch begreiflich machen, daß die PP-Hydrolyse im alkalischen oder neutralen Medium gegenüber der im sauren langsamer vor sich geht, wenn man im sauren Medium PP-Ketten, im alkalischen oder wässrigen Medium PP-Schichten annimmt. Die Ketten zerfallen in lineare Hydrolyseprodukte, während die Zersetzung einer Schicht eher ringförmige Produkte erwarten ließe.

Diese hier aufgestellten Hypothesen könnten zum Verständnis der Reaktionen der Polyphosphate in wässriger Lösung beitragen.

C. ZUSAMMENFASSUNG

I. a) Durch Neutralisation von freier Polyphosphorsäure mit zweiwertigen Basen werden in wässriger Lösung folgende wasserhaltigen Polyphosphate dargestellt:

a) $\left[C_2H_4(NH_3)_2\right](PO_3)_2 \cdot 5{,}2\,H_2O$ = WenPP	farbloses Öl, schlecht wasserlöslich, 215° Zersetzung.
b) $\left[(CH_2)_6(NH_3)_2\right](PO_3)_2 \cdot 4{,}5\,H_2O$ = WhexPP	farbloses Salz, wasserlöslich, kristallisiert, 230° Zersetzung.
c) $Ba(PO_3)_2 \cdot 125\,H_2O$ = WBaPP	farblose Paste, unlöslich, amorph.
d) $Cu(PO_3)_2 \cdot x\,H_2O$ = WCuPP	nur in Lösung nachzuweisen.
e) $\left[Ni_2(OH)\right](PO_3)_3 \cdot 8\,H_2O$ = WNiPP	hellgrüner Gummi, schlecht wasserlösl. basisches Salz.
f) $\left[Cu(NH_3)_4\right](PO_3)_2 \cdot 3{,}5\,H_2O$ = $WCuA_4PP$	tiefblaues Öl, mäßig wasserlösl., wird m. Aceton kristallin.
g) $\left[Ni(NH_3)_6\right](PO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ = $WNiA_6PP$	violettes Öl, mäßig wasserlösl., wird m. Aceton gummiartig, amorph.
h) $\left[Co(NH_3)_6\right](PO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$ = $WCoA_6PP$	oranges brockiges Salz, unlöslich, amorph.

b) Das eigentliche Ziel der Darstellungsversuche, kristallisierte Salze aus der wässrigen Lösung zu erhalten, wurde nur beim WhexPP und dem Ammoniak-Komplex des Kupferpolyphosphates erreicht. Die Bemühungen um Einkristalle waren ohne Erfolg. Die Neutralisationsreaktionen werden potentiometrisch verfolgt, wobei auch die Lage des "Trübungspunktes" beobachtet wird. Dieser Trübungspunkt erweist sich als unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung, jedoch abhängig von einem für jedes Kation spezifischen pH-Wert. Dieser pH-Wert des Trübungspunktes ist umso höher, je geringer die Basenstärke des Kations ist und könnte so das Fehlen des Trübungspunktes beim WCuPP erklären.
Ein Vergleich der unterschiedlichen Eigenschaften des WenPP und WhexPP mit der auf Grund der Pauling'schen Atombindungsradien errechneten Struktur deutet auf eine "intramolekulare" Anordnung des Diamins im WenPP, während im WhexPP eine "intermolekulare" Verbindung vorzuliegen scheint.

II. Die Umsetzung von Maddrellschem Salz und Kurrolschem Kaliumsalz mit Cu-beladenem Kationenaustauscher im wässrigen Medium ergibt in beiden Fällen eine Lösung von Kupferpolyphosphat, wobei aber nur Kurrolsalz völlig gelöst wird. Ein Einbau von Cu-Ionen in das Maddrellsche Salz wird nicht beobachtet, dagegen entspricht das Atomverhältnis (P : Cu) der Kupferpolyphosphatlösung den sogenannten Ca-Bindewerten der löslichen Polyphosphate. - Ein Pb-beladener Austauscher reagiert nicht mit Maddrellschem und Kurrolschem Salz.

III. Die dargestellten wasserhaltigen Polyphosphate werden hinsichtlich ihres Wassergehaltes untersucht, der bei Raumtemperatur über verschiedenen Trockenmitteln abgebaut wird und in mehreren Fällen auf einen stufenweisen Abbau-Charakter deutet. Eine Kristallstrukturänderung analog den wasserhaltigen Kalium- und Ammoniumpolyphosphaten ist bei Raumtemperatur nicht zu beobachten; dagegen bringt die thermische Entwässerung bei den Polyphosphaten des Cu, Ni und Co eine Umwandlung in Tetrametaphosphat, beim wasserhaltigen Bariumpolyphosphat die kristalline Form des Ba-Polyphosphates.

IV. Ammoniumpolyphosphat von Goehring und Sambeth zeigt röntgenographisch die große Ähnlichkeit des Ammoniumpolyphosphates von G. und S. mit dem Ammoniumkurrolsalz von Popp; doch unterscheiden sich die Salze im Ca-Bindungsvermögen und im Reinheitsgrad.

Eine Untersuchung der hydrolytischen Zersetzung bei Raumtemperatur durch das moleküleigene Wasser der Alkali- und Ammonium-WPP führt zu dem Ergebnis, daß die wasserhaltigen Ammonium- und Hexamethylendiammonium-Polyphosphate sehr haltbar sind, während die wasserhaltigen Äthylendiammonium- und Kalium-Polyphosphate nach einigen Monaten Mono- und Diphosphat enthalten, also durch den eigenen Wassergehalt hydrolysiert werden.

V. Hinsichtlich ihrer Ca-Bindefähigkeit werden die durch verschiedenen Wassergehalt ausgezeichneten wasserhaltigen Kalium- und Ammoniumpolyphosphate untereinander und mit dem Grahamsalz verglichen, wobei ein Einfluß des Wassergehaltes nicht nachgewiesen werden kann. Alle geprüften Polyphosphate binden schlechter als Grahamsalz.

D. LITERATUR - VERZEICHNIS

1. Th. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. London 123, 253 (1833)
2. R. Maddrell, Ann. Chem. 61, 63 (1847)
3. Th. Fleitmann und R. Henneberg, Ann.Chem. 65, 324 (1848)
4. G. Tammann, a) Z.phys. Chem. 6, 129 (1890)
   b) J. prakt. Chem. (2) 45, 417 - 465 (1892)
5. G.v.Knorre, Z. anorg. allg.Chem. 24, 397 (1900)
6. A. Wiesler, Z. anorg. allg. Chem. 28, 187 (1901)
7. F. Warschauer, Z. anorg. allg. Chem. 36, 137, 177 (1903)
8. F.Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 9, 249 (1895)
9. R. Klement und J. Schmid, Z.anorg. allg. Chem. 290, 113 (1957)
10. R. Klement und R. Popp, Naturwiss. 44, 327 (1957)
11. R. Popp, Diplom-Arbeit, Universität München, 1957
12. D. Balarew, Z.anorg.allg. Chem. 118, 125 (1921)
13. P. Pascal, Bull. Soc. chim. France 35, 1119,1131 (1924)
14. A. Boullé, C.R.hebd. Séances Acad.Sci. 200, 658 (1935)
    206, 915 (1938)

    E.P. Partridge und V. Hicks, J.Amer.Chem.Soc. 63, 454 (1941)
15. a) C.J.Hanes und F.A.Isherwood, Nature (London), 164, 1107 (1949)
    b) J.P.Ebel und Y.Volmar, Bull.Soc.chim.France 20, 991 (1953)
    c) E.Thilo und H.Grunze, Z.anorg.allg.Chem. 281, 262 (1955)
16. E.Thilo, Angew.Chem. 67, 141 (1955)

17. a) A.W.Barnik (1936), zitiert nach E.Thilo, Chem.Techn. 4, 345 (1952)

b) K.R.Andress und K.Fischer, Z.anorg.allg.Chem. 273, 193 (1953)

c) K.H.Jost, Z.anorg. allg. Chem. 296, 154 (1958)

18. E.Thilo und I.Grunze, Z.anorg.allg.Chem. 290, 209, 223 (1957)

19. W.Teichert, Acta Chem. Scand. 2, 225 (1948)

20. G.Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1956, 2. Auflage

21. W.Rüdorff und H.Zannier, Angew.Chem. 66, 638 (1954)

22. L.Pauling und M.L.Huggins, Z.Krist. (A) 87, 205 (1934)

23. A.Weiss und E.Michel, Z.anorg.allg.Chem. 296, 313 (1958)

24. R.K.Iler, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5510 (1956)

25. H.G.Bungenberg de Jong "Colloid Science" II, New York 1949, p. 232

26. E.Bamann und M.Meisenheimer, Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 1711, 2086, 2233 (1938)

27. R.Pfanstiel und R.K.Iler, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5510 (1956)

28. a) E.Thilo und K.H.Rattay, J.prakt.Chem. (4), 1, 14 (1954)
b) F.T.Wall und R.H.Doremus, J.Amer.Chem.Soc. 76, 868 (1954)
c) B.de la Roche und G.Pérot, Bull.Soc.chim.France (5), 20, 307 (1953)

29. M.Goehring und J.Sambeth, Chem.Ber. 90, 232 (1957)

30. R.Klement und K.H.Becht, Z.anorg.allg.Chem.254, 217 (1947)

31. H.Rudy, H.Schloesser und R.Watzel, Angew.Chem. 53, 525 (1940)

32. R.N.Bell, Ind.Eng.Chem. 39, 136 (1947)

33. E.Thilo und R.Rätz, Z.anorg.allg.Chem. 258, 33 (1949)

L E B E N S L A U F

Robert Popp, geboren am 4. März 1929 in München.

Vater: Heinrich Popp, Abteilungsleiter der Münchener Rückversicherungsgesellschaft i.R.

Mutter: Therese Popp, geborene Dempf, verstorben am 2.Juli 1944.

Geschwister: Heinz Popp, geboren am 5.2.1927, kriegsvermißt seit April 1945.

Ausbildung: 1935 - 1939 Volksschule und von 1939 - 1948 Neues Realgymnasium in München, durch Kriegsereignisse (1945) ein Jahr unterbrochen. Abitur im Juni 1948.

Von Oktober 1948 bis April 1949 Praktikantenzeit in einer Münchener Farbenfabrik.

Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München begonnen im Mai 1949, ursprünglich in naturwissenschaftlicher Richtung, dann in reiner Chemie. Nebenfachstudien in Philosophie, Betriebswirtschaftslehre und Mineralogie. In den Semesterferien gelegentlich Tätigkeit in chemischen Betrieben in München und Gersthofen; 1949 und 1950 Aufenthalte in der Schweiz und in Frankreich. - Diplom-Examen für Chemie im Februar 1956; anschließend unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Robert Klement am Institut für anorganische Chemie der Universität in München, Ausführung der Diplomarbeit bis April 1957 und der Dissertation bis Oktober 1958.

Eheschließung am 20. Oktober 1958, verbunden mit Ortswechsel nach Gauting. Seit 1.November 1958 in Farbenfabriken Michael Huber in München als Diplom-Chemiker tätig.